



Etude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker

Diatto Kevin Namouniara

► To cite this version:

Diatto Kevin Namouniara. Etude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker. Génie civil. Université de La Rochelle, 2015. Français. NNT : 2015LAROS008 . tel-01279105

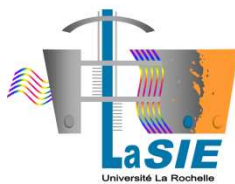
HAL Id: tel-01279105

<https://theses.hal.science/tel-01279105>

Submitted on 25 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de La Rochelle

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériau, Mécanique, Énergétique et Aéronautique

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

THÈSE

Présentée et soutenue par **Kevin Diatto NAMOULNIARA**

Le 11 septembre 2015

En vue de l'obtention de Doctorat de l'Université de La Rochelle

Spécialité : Génie Civil

Etude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker

JURY

Abdelhafid KHELIDJ

Professeur, Université de Nantes, Président

Jena JEONG

Enseignant-chercheur HDR, ESTP, Rapporteur

Jean-Michel TORRENTI

Directeur de recherche HDR, IFSTTAR, Rapporteur

Jamal KHATIB

Professeur, University of Wolverhampton, Examineur

Othman OMIKRINE-METALSSI

Chargé de recherche, IFSTTAR, Examineur

Abdelkarim AIT-MOKHTAR

Professeur, Université de La Rochelle, Directeur de thèse

Philippe TURCRY

Maître de conférences, Université de La Rochelle, Co-encadrant

Table des matières

Remerciements	9
Résumé	13
Abstract	14
Introduction	15
I. Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	19
I.1 Introduction.....	21
I.2 Liants et leur hydratation.....	22
I.2.1 Ciment Portland	22
I.2.2 Laitier de haut-fourneau	23
I.3 Carbonatation des matériaux cimentaires.....	24
I.3.1 Processus de carbonatation.....	24
I.3.2 Diffusion du CO ₂ dans la porosité et sa dissolution.....	24
I.3.3 Carbonatation de la Portlandite et des C-S-H	25
I.3.4 Carbonatation des AFm et AFt.....	25
I.3.5 Carbonatation des matériaux au laitier.....	25
I.4 Principaux paramètres influençant la carbonatation.....	26
I.4.1 Paramètres intrinsèques	26
I.4.1.1 Rapport eau/liant.....	26
I.4.1.2 Type de liant et son dosage (teneur en produits carbonatables).....	26
I.4.1.3 Saturation des pores	27
I.4.2 Paramètres extrinsèques	27
I.4.2.1 Cure des matériaux.....	27
I.4.2.2 Humidité relative et température	28
I.4.2.3 Concentration en CO ₂	28
I.5 Principales conséquences de la carbonatation.....	29

1.5.1	Produits de la carbonatation.....	29
1.5.2	Baisse du pH et corrosion des armatures du béton armé	29
1.5.3	Modification de la microstructure.....	30
1.5.4	Retrait de carbonatation.....	30
1.6	Caractérisation de la carbonatation	31
1.6.1	Front de carbonatation par la phénolphthaléine	31
1.6.2	Analyse thermogravimétrique « ATG ».....	32
1.6.3	Diffraction des rayons X « DRX ».....	32
1.6.4	Résonance magnétique nucléaire « RMN ».....	32
1.6.5	Gammadensimétrie.....	32
1.6.6	Dosages isotopiques.....	33
1.7	Diffusion gazeuse dans les milieux poreux	33
1.7.1	Libre parcours moyen.....	33
1.7.2	Coefficient de diffusion mutuelle.....	33
1.7.3	Coefficient de diffusion de Knudsen	34
1.7.4	Loi de « Fick » – Cas d’une diffusion gazeuse ordinaire.....	34
1.7.5	Loi de « Fick » – Cas d’une diffusion dans un milieu poreux.....	35
1.8	Principaux paramètres influençant la diffusion gazeuse	35
1.8.1	Paramètres intrinsèques	35
1.8.1.1	Rapport eau/liant.....	35
1.8.1.2	Type de liant et son dosage	36
1.8.1.3	Saturation des pores	36
1.8.1.4	Modification de la microstructure par la carbonatation	36
1.8.2	Paramètres extrinsèques.....	36
1.8.2.1	Cure des matériaux.....	36
1.8.2.2	Humidité relative	37
1.8.2.3	Type de gaz.....	37
1.9	Caractérisation expérimentale du coefficient de diffusion.....	37
1.9.1	Travaux de « Houst et Wittmann »	37
1.9.2	Travaux de « Kobayashi et Shuttoh »	38
1.9.3	Travaux de « Jung et al. ».....	39
1.9.4	Travaux de Sercombe et al.....	40

1.10	Modélisation du coefficient de diffusion effectif du CO ₂	40
1.10.1	Travaux de « Papadakis et al. ».....	40
1.10.2	Travaux de « Saetta et al. ».....	41
1.10.3	Travaux de « Ishida et Maekawa ».....	41
1.10.4	Travaux de « Thiery et al. ».....	41
1.10.5	Travaux de « Yoon et al. ».....	42
1.11	Conclusion	42
2.	Chapitre 2 : Matériaux et programmes	43
2.1	Introduction.....	45
2.2	Matériaux étudiés	47
2.2.1	Compositions.....	47
2.2.2	Confection des éprouvettes	48
2.2.3	Mode de cure et de conservation	49
2.3	Méthodes de caractérisation des pâtes	52
2.3.1	Hydratation.....	52
2.3.1.1	Analyse Thermogravimétrique (ATG)	52
2.3.1.2	Analyse au Microscope Électronique à Balayage (MEB).....	58
2.3.2	Porosité accessible à l'eau	60
2.3.3	Porosimétrie au mercure	61
2.3.4	Isothermes de désorption de vapeur d'eau.....	62
2.3.5	Perméabilité à l'air.....	64
2.4	Conclusion	68
3.	Chapitre 3 : Caractérisation des matériaux non carbonatés.....	69
3.1	Introduction.....	71
3.2	Résultats et discussion.....	71
3.2.1	Hydratation.....	71
3.2.1.1	Degré d'hydratation : comparaison des méthodes de détermination	71
3.2.1.2	Concentrations en Ca(OH) ₂	74
3.2.1.3	Concentrations en C-S-H	75
3.2.2	Microstructure.....	78
3.2.2.1	Porosité.....	78
3.2.2.2	Distribution poreuse (MIP).....	79

3.2.3	Isothermes de désorption de vapeur d'eau.....	80
3.2.4	Perméabilité à l'air.....	83
3.3	Conclusion	86
4.	Chapitre 4: Mesure du coefficient de diffusion du CO ₂ : développement d'un dispositif expérimental.....	87
4.1	Introduction.....	89
4.2	Présentation du banc expérimental.....	90
4.3	Elaboration du protocole de mesure.....	92
4.4	Détermination du coefficient de diffusion par analyse inverse	95
4.5	Validation de la méthode de détermination du coefficient de diffusion.....	99
4.5.1	Influence de la concentration amont sur le coefficient de diffusion	99
4.5.2	Influence de la porosité.....	100
4.5.3	Etude d'autres approches de détermination du coefficient.....	101
4.5.3.1	Détermination en régime non stationnaire avec mesure en continue de C _{down}	101
4.5.3.2	Détermination en régime stationnaire.....	102
4.5.3.3	Comparaison des trois méthodes.....	103
4.5.4	Comparaison avec la littérature	103
4.6	Conclusion	105
5.	Chapitre 5 : Etude du coefficient de diffusion du CO ₂ : Influence de la carbonatation et du préconditionnement thermique	107
5.1	Introduction.....	109
5.2	Programme expérimental	109
5.2.1	Matériaux et programme.....	109
5.2.2	Préparation des échantillons testés.....	110
5.2.2.1	Prétraitement à 105°C	110
5.2.2.2	Prétraitement à 45°C.....	111
5.2.2.3	Protocole de carbonatation des échantillons	111
	Méthode de préconditionnement des pâtes « C3, C4 et L3 »	112
	Méthode de préconditionnement des pâtes « C5 et L5 ».....	112
	Suivi de la carbonatation	112
5.3	Résultats et discussions.....	114

5.3.1	Coefficient de diffusion des pâtes séchées à 105°C.....	114
5.3.1.1	Résultats de l'étuvage.....	114
5.3.1.2	Influence de la composition sur le coefficient de diffusion (rapport E/L et nature du liant).....	114
5.3.1.3	Corrélation entre coefficient de diffusion et structure poreuse	115
5.3.1.4	Comparaison entre coefficient de diffusion et perméabilité à l'air.....	117
5.3.2	Influence de l'état hydrique sur la diffusion.....	118
5.3.2.1	Résultats du préconditionnement	118
5.3.2.2	Comparaison des coefficients de diffusion des échantillons étuvés à 45°C et à 105°C	119
5.3.3	Influence de la carbonatation sur la diffusion.....	120
5.3.3.1	Résultat du préconditionnement hydrique	120
5.3.3.2	Résultat de la phase de carbonatation	122
5.3.3.3	Effet de la carbonatation sur le coefficient de diffusion et la microstructure	122
5.4	Conclusion	127
6.	Chapitre 6 : Influence de l'état hydrique sur la carbonatation accélérée	129
6.1	Introduction.....	131
6.2	Programme expérimental	132
6.2.1	Matériaux et préconditionnement	132
6.2.2	Carbonatation.....	132
6.2.3	Techniques de suivi de la carbonatation.....	133
6.2.3.1	Suivi de masse.....	133
6.2.3.2	Analyse thermogravimétrique.....	133
6.3	Résultats et discussion.....	135
6.3.1	Etat initial des matériaux	135
6.3.2	Variation de masse pendant la carbonatation	136
6.3.3	Evolution de la minéralogie étudiée par ATG	138
6.3.3.1	Analyse des courbes DTG.....	138
6.3.3.2	Evolution des concentrations en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3	140
6.3.3.3	Origine du CaCO_3	141
6.3.3.4	Cinétique de carbonatation des C-S-H.....	143

6.3.3.5	Taux de carbonatation	144
6.3.4	Corrélation entre variations de masse et concentration en CO ₂	146
6.3.5	Phénomènes contrôlant la cinétique de carbonatation	148
6.3.5.1	Temps caractéristiques de diffusion	148
6.3.5.2	Cinétiques de carbonatation	150
6.4	Conclusion	154
Conclusion		157
Références bibliographiques		160
Annexes		177

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ces travaux de thèse :

- Monsieur Abdelhafid KHELIDJ, Professeur à l'Université de Nantes, président du jury,
- Madame Jena JEONG, Enseignant-chercheur HDR à l'ESTP, rapporteur de thèse,
- Monsieur Jean-Michel TORRENTI, Directeur de recherche HDR à l'IFSTTAR, rapporteur de thèse,
- Monsieur Jamal KHATIB, Professeur, University of Wolverhampton, Examineur,
- Monsieur Othman OMIKRINE-METALSSI, Chargé de recherche, IFSTTAR, Examineur.

Je remercie la région Poitou-Charentes pour avoir financé ces travaux de thèse.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers Monsieur Abdelkarim AIT-MOKHTAR, Directeur du Lasie pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, mais aussi à Monsieur Rafik BELARBI, Directeur du département Génie Civil de l'Université de La Rochelle.

Je tiens à remercier également mon directeur de thèse et mon encadrant, respectivement Monsieur Abdelkarim AIT-MOKHTAR et Monsieur Philippe TURCRY dont le suivi et l'encadrement m'ont permis de mener à bien ces travaux de thèse. Je les remercie pour leur disponibilité et le temps consacré et pour leurs conseils tant sur le plan scientifique que personnel.

Je remercie mes collègues du laboratoire, Monsieur Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD pour m'avoir permis de réaliser des essais de spectroscopie Raman, Madame Egle CONFORTO pour sa disponibilité et ses explications détaillées sur les images obtenues au Microscope Électronique à Balayage. Je remercie également Ameer HAMAMI et Akli YOUNSI pour leur aide surtout dans les derniers moments de la thèse. Mais spécialement un grand merci à Pierre-Yves MAHIEUX, mon responsable de stage de master recherche pour ses qualités scientifiques et humaines, et qui a su exacerber ma vocation pour la recherche.

Je n'oublie pas de remercier le personnel technique et administratif du laboratoire, en particulier Jean François MEUSNIER, Armelle NOUVIAIRE, Cyril BERZIOU, Stéphane COHENDOZ, Bruno PERAUDEAU et Christelle REBERE. Merci également au corps enseignant de l'IUT Génie Civil de La Rochelle pour m'avoir accueilli et intégré dans leur équipe.

Je remercie tous les membres du bureau 150A en commençant par Alexandra TALLET la « doyenne » du bureau qui a toujours eu les réponses adéquates à toutes mes nombreuses questions. Jean Louis BOUVIER « notre nouveau docteur », dans son rôle d'organisateur et de « contrôleur » de doctorants en phase rédaction, Lisa OKSRI-NELFIA notre rayon de soleil indonésien pour la joie et la bonne humeur qu'elle insufflait dans le bureau, Malek BENAMOUR, Monsieur 9h-21h 7j/7 pour son écoute et ses précieux conseils et Rayan SAWALHI mon binôme de galères pour son soutien indéfectible autant dans le cadre professionnel que personnel. Merci à Nissrine AKKARI ma grande sœur Liban, à Mireille

RAHMEH madame « mais c'est pas vrai ! » et à Mister Gros pour toutes ses qualités que l'ensemble des pages de cette thèse ne suffirait pas à énumérer.

Je remercie l'ensemble de mes collègues doctorants du Lasie bâtiment Fourier et Marie Curie, du Liens, du Mia et du L3I.

Je voudrais également exprimer toute ma gratitude à la team de gazaouis et des LR City VIPs, mes très chers amis qui ont su créer ces coupures récréatives nécessaires à l'équilibre et au bon déroulement de la thèse.

Enfin les mots ne suffiront pas pour exprimer toute la gratitude et la reconnaissance envers mes parents et mes deux sœurs, pour leur amour, leurs encouragements et leur soutien. Merci, merci infiniment.

À Théophile et Christine mes grands-parents

Résumé

Etude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker

Une solution pour réduire l'impact environnemental du béton est de substituer une partie du ciment par des additions minérales, comme le laitier de hauts fourneaux. Néanmoins, cette substitution ne doit pas réduire les performances du matériau vis-à-vis de la carbonatation, l'un des principaux phénomènes de vieillissement des structures en béton armé. La carbonatation est une réaction chimique entre la matrice cimentaire et le dioxyde de carbone présent dans l'air. Cette réaction, en plus de former du carbonate de calcium, diminue le pH de la solution interstitielle rendant ainsi les armatures vulnérables à la corrosion.

Les essais accélérés de carbonatation montrent, en laboratoire, une grande disparité de comportements entre matériaux cimentaires très faiblement poreux à hautes performances mécaniques et matériaux plus poreux en usage dans les ouvrages courants.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre le phénomène de carbonatation des matériaux cimentaires, notamment ceux contenant du laitier de hauts-fourneaux. Nous avons procédé en découplant les phénomènes impliqués dans la carbonatation que sont la diffusion gazeuse, les réactions chimiques et les transferts hydriques (séchage).

La première partie de ces travaux de thèse a nécessité le développement et la validation d'un dispositif de mesure expérimental du coefficient de diffusion du CO₂. Ce dernier a permis une étude paramétrique sur pâtes mettant en évidence l'influence de la composition et de la carbonatation sur la diffusion.

La seconde partie a porté sur l'étude des cinétiques de carbonatation de pâtes en fonction du degré de saturation, après une mise à l'équilibre hydrique sur une longue période. Ces cinétiques ont été étudiées, sur échantillons de faibles dimensions, au moyen d'un suivi des évolutions pondérales et d'analyses thermogravimétriques, pour l'identification des hydrates résiduels et des carbonates formés. Nous avons ainsi mis en évidence des différences de comportement des hydrates et des liants vis-à-vis de la carbonatation impliquant la microstructure du matériau.

Mots clés : Matériaux cimentaires, Carbonatation, diffusion gazeuse, laitier de haut fourneau.

Abstract

Experimental study of CO₂ diffusion and carbonation kinetics of cementitious materials with low clinker content

One solution for reducing the environmental impact of concrete is to substitute a part of cement by mineral additions, such as granulated blast furnace slag. However, this substitution should not reduce the performances of concrete with respect to carbonation, one of the main ageing phenomena of reinforced concrete structures. Carbonation is a chemical reaction between the cement matrix and the carbon dioxide from the atmosphere. In addition to the formation of calcium carbonate, this reaction results in a pH reduction of the pore solution and a risk of corrosion.

Laboratory accelerated tests show a wide disparity between the carbonation resistance of high mechanical performances concretes with low porosity and the resistance of more porous and more usual ones.

The objective of this thesis is to better understand the phenomenon of carbonation of cementitious materials, including those containing blast furnace slags. This work was carried out by decoupling the phenomena involved in carbonation that are gaseous diffusion, chemical reactions and water transfers.

First, an experimental device for measuring the CO₂ diffusion coefficient was developed. After validation, the latter was used in a parametric study carried out on cement pastes showing the influence of composition and carbonation on the diffusion coefficient.

The second part of the thesis work focused on studying the kinetics of carbonation of pastes with respect to the degree of water saturation. Prior to carbonation, the studied pastes were conserved during a long period at various RH to achieve hydric equilibrium. The carbonation kinetics of small size samples of pastes was studied by means of monitoring of weight changes and thermogravimetric analyzes for identification of residual hydrates and formed carbonates. We have thus shown differences in behavior of hydrates and binders during carbonation involving the material microstructure.

Keywords : Cementitious materials, carbonation, gas diffusion, blast furnace slag.

Introduction

Les analyses du cycle de vie du matériau « béton » montrent qu'environ 85% de ses émissions de gaz à effet de serre sont issus de la production du clinker [Parrott, 2002]. Le contexte environnemental dans lequel nous nous trouvons exige de réduire ces émissions. Une solution pour y arriver est de limiter la proportion de ciment Portland nécessaire à la fabrication des bétons en le remplaçant par des additions minérales, comme le laitier de haut-fourneau [Hadjasadok et al., 2013]. Des études montrent qu'une substitution à hauteur de 40% permettrait de réduire les émissions en CO₂ de 22% [Flower and Sanjayan, 2007].

L'existence de bétons à faible dosage en clinker, ou « écobétons », se heurte aux exigences de la norme européenne NF EN 206-1, qui limite l'utilisation des additions minérales en substitution du ciment dans le liant équivalent [NF EN 206-1, 2004]. Néanmoins, cette norme permet aussi une approche dite performantielle, qui laisse toute liberté sur la formulation du béton, à condition de prouver une équivalence de performances avec un béton conforme aux exigences normatives [Rozière *et al.*, 2009]. Les performances du matériau s'entendent du point de vue de la durabilité des structures en béton armé. Pour l'heure, s'il n'y pas encore de cadre réglementaire pour l'application de l'approche performantielle¹, il existe déjà des moyens pour éprouver les performances d'un béton : des indicateurs de durabilité, comme la porosité ou la perméabilité au gaz, et des essais de vieillissement accélérés.

Parmi les causes de vieillissement des structures en béton armé, la carbonatation est sans aucun doute la plus courante. Ce phénomène est induit dès lors qu'un matériau cimentaire entre en contact avec du dioxyde de carbone. Le CO₂ réagit avec les hydrates du ciment pour donner des carbonates de calcium. Cette réaction entraîne la baisse du *pH* de la solution interstitielle qui à son tour conduit à une dépassement des aciers du béton armé. Les armatures laissées ainsi sans protection alcaline sont exposées à un risque de corrosion.

Le LaSIE, laboratoire de l'Université de La Rochelle où a été conduite cette thèse, s'intéresse depuis quelques années à la carbonatation des écobétons². Les travaux de Younsi ont montré notamment que des bétons formulés avec de forts taux de substitution du ciment Portland par des additions peuvent présenter une résistance à la carbonatation au moins égale à celle de bétons conformes à la norme [Younsi *et al.*, 2011 ; Younsi *et al.*, 2013]. Une condition à cette équivalence de performances est une cure prolongée qui limitera l'effet du séchage sur l'hydratation du liant à faible dosage en clinker. Autant prometteurs qu'ils soient pour les écobétons, ces résultats ont été obtenus avec un essai de carbonatation accélérée dont la pertinence est souvent mise en cause.

¹ En France, un projet national intitulé « PerfDuB » a débuté en 2015 pour définir une méthode de justification de la durabilité des structures en béton par une approche performantielle.

² Ces recherches ont été initiées par le projet ANR Ecobéton (2007-2010) et la thèse de Younsi (2010).

La carbonatation atmosphérique est un phénomène relativement lent. On a donc recours pour évaluer les performances du béton à un essai accéléré, dont le protocole est régi, en France, par la norme [XP P 18-458, 2008]. Afin d'accélérer le phénomène en laboratoire, les échantillons testés subissent un étuvage de 14 jours à 45°C, suivi d'une carbonatation dans une enceinte contenant 50% de CO₂ à 20°C et 65% d'humidité relative. L'étuvage a pour but de dé-saturer en eau le matériau et assurer une diffusion rapide du CO₂ en phase gazeuse. L'utilisation d'une forte concentration en CO₂ fournit suffisamment de carbone pour épuiser rapidement les éléments carbonatables du béton. Ces deux actions figurent parmi les éléments remis en cause dans le protocole de carbonatation accélérée français. L'étuvage conduit à une absence d'homogénéité hydrique de l'échantillon, avec parfois une teneur en eau trop faible pour carbonater le matériau [Turcry *et al.*, 2012]. La forte concentration en CO₂ produit une carbonatation dont les effets sur la minéralogie sont éloignés de ceux observés pour une carbonatation « naturelle »³.

Face à ces réserves sur l'essai accéléré, d'autres méthodes peuvent être envisagées pour évaluer les performances des écobétons vis-à-vis de la carbonatation. Une alternative est la modélisation du processus de carbonatation afin de prédire leur comportement à long terme. Deux phénomènes essentiels sont à prendre en considération pour la modélisation de la carbonatation : la diffusion du CO₂ gazeux et les réactions de carbonatation des hydrates. Ces deux phénomènes sont l'objet des présents travaux de thèse.

Diffusion du CO₂

Dans les modèles de carbonatation de la littérature, le coefficient de diffusion du CO₂ est déduit de relations empiriques. La plus récurrente a été déterminée expérimentalement sur mortiers au ciment Portland par [Papadakis *et al.*, 1991]. Cette relation exprime le coefficient de diffusion en fonction de la porosité et de l'humidité relative ambiante. Dans le cas des matériaux contenant des additions minérales, l'expression du coefficient de diffusion doit être, *a priori*, différente de celle obtenue pour les matériaux au ciment Portland, du fait de leurs différences de microstructure. De nombreuses études montrent que des additions, telles que le laitier de haut fourneau, affinent la structure poreuse du matériau sans réduire pour autant sa porosité, e.g. [Younsi *et al.*, 2013]. Cela modifie ses propriétés de transfert, comme la perméabilité, corrélées à d'autres paramètres tels que la porosité [Amiri *et al.*, 2005 ; Hamami *et al.*, 2012]. Les travaux de [Sercombe *et al.*, 2007 ; Boher, 2012] sur la diffusion de l'hydrogène dans des pâtes au ciment CEM V montrent aussi que les modèles empiriques comme celui de [Papadakis *et al.*, 1991] sont inadaptés à des matériaux contenant des additions minérales.

Encore peu d'études ont été menées sur la diffusion du dioxyde de carbone dans les matériaux cimentaires. C'est pour apporter des éléments de réponse cette problématique que nous avons développé un dispositif expérimental pour mesurer le coefficient de diffusion. Le premier objectif de cette thèse est donc l'étude de la diffusion du CO₂ des matériaux cimentaires.

³ Pour comparaison avec l'essai accéléré, la concentration « naturelle » en CO₂ est inférieure à 0,05% dans l'atmosphère.

Réactions de carbonatation des hydrates

Notre second objectif s'intéresse à l'influence de l'état hydrique sur les réactions de carbonatation. L'état hydrique des matériaux cimentaires a une influence bien connue sur leur carbonatation, à notre connaissance, depuis les travaux de [Verbeck, 1958]. Cela dit, cette influence a surtout été mise en évidence sur des matériaux fabriqués avec du ciment Portland. Drouet a montré récemment que les optima de carbonatation, du moins ceux exprimés en fonction de l'humidité relative, dépendent beaucoup de la nature du liant [Drouet, 2010]. On peut regretter, en outre, que ce ne sont jamais des différences de cinétiques de carbonatation qui soient présentées en fonction de l'état hydrique, mais des degrés de carbonatation (comme des profondeurs de carbonatation).

Face à ces constatations, nous avons cherché à déterminer l'influence du degré de saturation en eau sur les cinétiques de carbonatation de pâtes de ciment mises à l'équilibre hydrique sur une période suffisamment longue.

Nos travaux de recherche s'intéressent aux performances des « écobétons », avec un fort taux de substitution du clinker par une addition minérale. Pour ces travaux purement expérimentaux nous nous positionnons aux états limites de service c'est-à-dire avant l'initiation de la corrosion. Nous nous sommes focalisés sur le cas du laitier moulu de haut fourneau. Bien que cette thèse s'inscrive dans la continuité des travaux de Younsi *et al.* sur bétons [Younsi *et al.*, 2011 ; Younsi *et al.*, 2012], nous avons décidé de mener nos expérimentations sur des pâtes. Ce sont des matériaux qui peuvent être considérés comme homogènes à l'échelle macroscopique. De plus, la pâte est le siège des phénomènes de transfert, tels que la diffusion qui fait aussi l'objet de notre étude.

Ce manuscrit est scindé en six chapitres. Dans le premier, une brève synthèse bibliographique présente les matériaux et phénomènes étudiés : de l'hydratation du ciment et la carbonatation à la diffusion gazeuse dans les matériaux poreux. Dans le deuxième chapitre, nous présentons le programme expérimental, les différents matériaux étudiés et leurs constituants, ainsi que les techniques de caractérisation expérimentale. Les principales propriétés des pâtes étudiées - microstructure, minéralogie, hydratation, capacité de rétention d'eau - sont présentées au chapitre 3, qui est aussi l'occasion d'une discussion sur certaines méthodes de caractérisation. Le chapitre 4 est consacré à la présentation du dispositif expérimental développé pour la mesure du coefficient de diffusion du CO₂ des pâtes de ciment. Dans le cinquième chapitre, nous présentons et analysons les résultats des campagnes expérimentales menées avec ce même dispositif de mesure. Le dernier chapitre est dédié à l'étude de l'influence de l'état hydrique sur les cinétiques de carbonatation des pâtes étudiées.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

Ce chapitre bibliographique est une succincte synthèse des principaux travaux de la littérature qui traitent de la carbonatation des matériaux cimentaires et de la diffusion gazeuse au sein de leur réseau poral.

Pour commencer, sont rappelées des généralités sur le ciment Portland ainsi que sur le laitier de haut-fourneau, les deux constituants essentiels des pâtes de ciment faisant l'objet de ce travail. Le phénomène de carbonatation des matériaux cimentaires est ensuite décrit tout en passant en revue les principaux résultats de la littérature sur la carbonatation de matériaux au laitier de haut-fourneau. Après, les principaux paramètres affectant les cinétiques de carbonatation ainsi que ses principales conséquences sont rappelés. Sont aussi rappelées les principales techniques expérimentales permettant la caractérisation de la carbonatation des matériaux cimentaires.

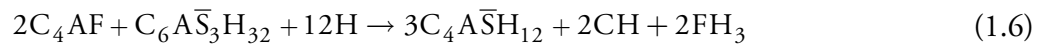
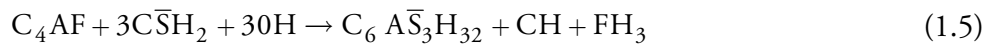
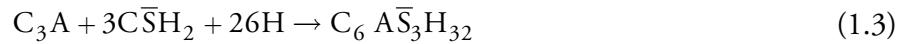
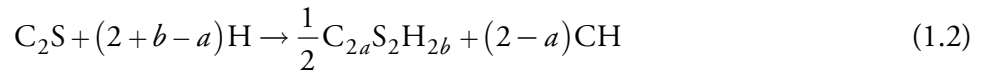
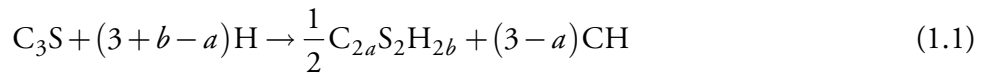
Le second volet de ce chapitre bibliographique est consacré à la diffusion gazeuse dans les milieux poreux cimentaires. Pour ce faire, quelques notions fondamentales relatives à la diffusion gazeuse sont explicitées. Ensuite, les principaux paramètres régissant la diffusion gazeuse sont passés en revue. Comme une bonne partie de ces travaux de thèse est consacrée à la détermination expérimentale du coefficient de diffusion effectif du dioxyde de carbone « CO_2 » des pâtes de ciment, ce chapitre décrit brièvement quelques dispositifs expérimentaux développés dans la littérature pour déterminer les coefficients de diffusion de divers gaz. Enfin, quelques expressions de coefficient de diffusion effectif du CO_2 des matériaux cimentaires sont présentées.

I.2 Liants et leur hydratation

I.2.1 Ciment Portland

Le ciment Portland ordinaire, noté CEM I dans la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2012], est l'un des ciments courants les plus utilisés. C'est un mélange contenant au moins 95% de clinker et au plus 5% de gypse « $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » noté « $\text{C}\bar{\text{S}}$ ». Le clinker, issu de la cuisson à 1450 °C d'un mélange composé d'environ 80% de calcaire et de 20% d'argile, est constitué de quatre phases principales : le silicate tricalcique « $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ » noté « C_3S », le silicate bicalcique « $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ » noté « C_2S », l'aluminate tricalcique « $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ » noté « C_3A » et l'aluminoferrite tétracalcique « $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ » noté « C_4AF ». Ces phases proviennent de la combinaison de la chaux « CaO », apportée par le calcaire, avec la silice « SiO_2 », l'alumine « Al_2O_3 » et l'oxyde de fer « Fe_2O_3 » contenus dans l'argile.

En présence d'eau, les phases du clinker réagissent, avec des cinétiques différentes, pour former des hydrates : les silicates de calcium hydratés « C-S-H », la Portlandite « CH », l'ettringite « AF_t » et les monosulfoaluminates « AF_m ». Il s'agit des réactions d'hydratation [Chen, 2007] :



avec : $\text{C} = \text{CaO}$; $\text{S} = \text{SiO}_2$; $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$; $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$; $\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$; $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$; a et b sont respectivement les rapports C/S et H/S dans les silicates de calcium hydratés (C-S-H).

En s'hydratant, les C_3S et C_2S produisent de la Portlandite et des silicates de calcium hydratés. À l'inverse des C_2S et C_4AF , les C_3S et C_3A s'hydratent rapidement [Odler, 1998]. Du gypse est alors incorporé dans la composition du ciment afin de ralentir l'hydratation du C_3A , et éviter ainsi le phénomène de prise rapide rendant difficile, voire impossible, la mise en place. La régulation de la prise se déroule comme suit : le sulfate apporté par le gypse réagit avec les aluminates pour donner du trisulfoaluminate de calcium (ettringite) « $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_b$ ». Celui-ci

précipite ensuite autour du C_3A et empêche ainsi sa dissolution. Une fois que le gypse est entièrement consommé, l'ettringite se décompose et donne des monosulfoaluminates « $C_4A\bar{S}H_b$ ».

À noter que la Portlandite constitue un paramètre primordial dans la durabilité, et ce de par son équilibre de solubilité qui confère à la solution interstitielle un pH basique (entre 12,5 et 13,5) permettant la passivation des armatures du béton armé ou précontraint.

1.2.2 Laitier de haut-fourneau

Le laitier de haut-fourneau est un sous-produit de la sidérurgie obtenu de la transformation du minerai de fer en fonte brute. Comme pour le ciment Portland ordinaire, le laitier de haut-fourneau est composé principalement de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO et FeO . Toutefois, le laitier ne présente des propriétés hydrauliques qu'après avoir subi une activation. Cette dernière peut être assurée, en présence du ciment Portland, par la Portlandite issue du clinker hydraté, ou par le sulfate de calcium apporté par le gypse [Codina, 2007 ; Rafäi, 2008].

L'hydratation d'un ciment au laitier de haut-fourneau se déroule de la manière suivante : le C_3S du clinker sature la solution interstitielle en hydroxyde de calcium, ce qui accroît le pH de la pâte de ciment et provoque ainsi la solubilité du laitier, notamment à parti d'un pH de 11,5 [Meinhard et Lackner, 2008]. Cela libère de la silice qui précipite des C-S-H et de l'alumine qui forme des AF_t et/ou AF_m [Ollivier et Vichot, 2008].

Chen (Chen, 2007)[Chen, 2007] a proposé l'équation d'hydratation du laitier de haut-fourneau suivante :



où :

$$n_i^L = \frac{m_i^L}{M_i} = \frac{m^L}{M_i} \left[x_i^L - \sum_j x_j^{cr} x_{i,j}^{cr} \right] \quad (1.8)$$

avec : $C = CaO$; $S = SiO_2$; $A = Al_2O_3$; $H = H_2O$; n'_C et n'_A sont respectivement les teneurs disponibles en C et en A dans le laitier pour la formation des produits d'hydratation ; n_{CH}^C est le nombre de moles CH nécessaire à l'hydratation du laitier ; a , b et e sont respectivement les rapports C/S, H/S et A/S ; n_i^L est le nombre de moles de l'élément i contenu dans le laitier de haut-fourneau ; m_i^L est la masse de l'élément i dans le laitier ; M_i est la masse molaire de l'élément i ; m^L est la masse du laitier ; x_i^L est la fraction massique de l'élément i dans le laitier ; x_j^{cr} est la fraction massique de la phase cristalline j dans le laitier ; $x_{i,j}^{cr}$ est la fraction massique de l'élément i dans la phase cristalline j du laitier.

À noter que les cinétiques d'hydratation du laitier de haut-fourneau dépendent essentiellement de sa composition chimique, de sa finesse de mouture, de la nature et de la quantité de l'activateur, du type et de la durée de cure [Bur, 2012].

Lorsqu'il est incorporé dans un béton, le laitier de haut-fourneau présente les avantages suivants : augmenter l'ouvrabilité [Wainwright et Rey, 2000], abaisser la chaleur d'hydratation [Douglas *et al.*, 1990], affiner la structure porale [Younsi, 2011 ; Younsi *et al.*, 2013], diminuer la perméabilité et la diffusion d'ions chlorure [Jau et Tsay, 1998], améliorer la résistance mécanique à long terme [Younsi, 2011]. Cependant, ajouté en quantité importante, le laitier montre les inconvénients suivants : retarder la prise [Javelle et Ponteville, 1968], réduire la résistance mécanique au jeune âge [Younsi, 2011], augmenter le retrait endogène [Lee *et al.*, 2006] et diminuer la résistance à la carbonatation [Younsi, 2011 ; Younsi *et al.*, 2013].

1.3 Carbonatation des matériaux cimentaires

1.3.1 Processus de carbonatation

Le dioxyde de carbone « CO₂ » est un gaz naturellement présent dans l'air à raison d'environ 0,035%. Cette concentration volumique peut atteindre 1% en milieu urbain, notamment dans les tunnels sujets aux rejets du trafic intense [Thiery, 2005]. Au contact des matériaux cimentaires, le CO₂ atmosphérique pénètre dans le réseau poral et neutralise les bases présentes dans le ciment hydraté, principalement la Portlandite et les C-S-H. Cette réaction chimique est appelée « carbonatation ». Lors de ce phénomène, le CO₂ gazeux diffuse de l'atmosphère ambiante vers la porosité du matériau cimentaire. Il se dissout ensuite dans la solution interstitielle, réagit avec les hydrates et forme ainsi des carbonates de calcium « CaCO₃ » (calcite, aragonite ou vaterite). La carbonatation induit une baisse du *pH* de la solution interstitielle d'une valeur proche de 13,5 à une valeur proche de 9. Cela provoque la dépasseivation des aciers du béton armé ou précontraint et augmente par conséquent le risque de corrosion.

1.3.2 Diffusion du CO₂ dans la porosité et sa dissolution

Le CO₂ atmosphérique diffuse, sous gradient de concentration, dans le réseau poral du matériau cimentaire et se dissout dans la solution interstitielle. Le CO₂ en solution peut ainsi prendre différentes formes selon la valeur du *pH* interstitiel [Valsaraj, 1995]. Dans le cas de matériaux cimentaires sains (*pH* > 10,5), le CO₂ dissout est plus présent sous la forme d'ion carbonate :

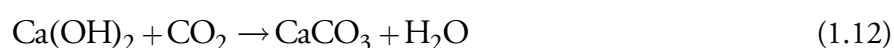


I.3.3 Carbonatation de la Portlandite et des C-S-H

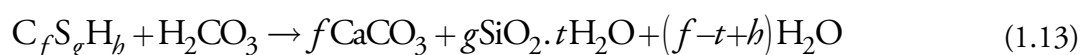
Au cours de la dissolution du CO_2 dans la solution interstitielle (réaction 1.9), des ions hydroxyle « OH^- » sont consommés au profit d'ions carbonate « CO_3^{2-} ». Ces derniers réagissent alors avec les ions calcium « Ca^{2+} » provenant de la dissolution partielle de la Portlandite (réaction 1.10) selon la réaction 1.11.



La carbonatation de la Portlandite est souvent résumée par la réaction simplifiée suivante :



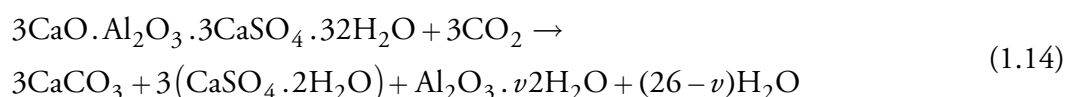
Les C-S-H se carbonatent selon la réaction suivante :



avec : C = CaO ; S = SiO_2 et H = H_2O .

I.3.4 Carbonatation des AFm et AFt

D'après Thiery [Thiery, 2005], la carbonatation de l'AF_m produit du gypse. Selon Nishikawa *et al.* [Nishikawa *et al.*, 1992], la carbonatation de l'AF_t forme de la calcite, du gypse et un gel d'alumine suivant la réaction :



Il est à noter que la carbonatation des AF_m et AF_t est souvent négligée à cause de la faible quantité de ces hydrates dans les matériaux cimentaires.

I.3.5 Carbonatation des matériaux au laitier

L'analyse des résultats de différents travaux de la littérature sur la carbonatation de bétons au laitier de haut-fourneau montre que l'incorporation de laitier en substitution partielle du ciment Portland ou du clinker, accentue les cinétiques de carbonatation. Par exemple, Litvan et Mayer [Litvan et Mayer, 1986] trouvent qu'après dix-huit ans de carbonatation naturelle, la résistance à la carbonatation chute d'environ 70% par rapport à des bétons au ciment Portland. Osborne [Osborne, 1986] ainsi que Bouikni *et al.* [Bouikni *et al.*, 2009] montrent aussi une chute de

résistance à la carbonatation naturelle dans le cas de bétons à 65, 70 et 80% de laitier. Sisomphon et Franke [Sisomphon et Franke, 2007] ainsi que Younsi [Younsi, 2011] montrent une chute de résistance à la carbonatation en conditions aussi bien naturelles qu'accéléérées. Gruyaert *et al.* [Gruyaert *et al.*, 2013] trouvent aussi une baisse de résistance à la carbonatation accélérée de bétons à 50, 70 et 85% de laitier. Toutefois, d'autres auteurs [Osborne, 1989 ; Thomas *et al.*, 1990 ; Osborne, 1999] trouvent qu'à 50% de laitier, il y a une équivalence de résistance à la carbonatation avec des bétons sans addition. Il n'y a donc pas de consensus dans la littérature sur le taux de substitution à partir duquel l'effet du laitier devient significatif.

L'accélération de la cinétique de carbonatation de bétons au laitier de haut-fourneau est expliquée par le fait que ces bétons ont une faible teneur en clinker, donc une faible quantité de Portlandite, un des principaux produits carbonatables [Younsi, 2011 ; Younsi *et al.*, 2013].

I.4 Principaux paramètres influençant la carbonatation

Les paramètres affectant les cinétiques de carbonatation des matériaux cimentaires peuvent être classés en deux catégories : des paramètres intrinsèques, relatifs aux caractéristiques et propriétés physico-chimiques du matériau, et des paramètres extrinsèques, propres au milieu environnant et complètement indépendants du matériau. À noter que c'est la combinaison de tous ces paramètres (qui interagissent entre eux) qui détermine leur effet réel sur la carbonatation d'un matériau donné [Younsi, 2011].

I.4.1 Paramètres intrinsèques

I.4.1.1 Rapport eau/liant

La vitesse de carbonatation des matériaux cimentaires augmente avec leur rapport eau/liant « E/L » [Vénuat et Alexandre, 1968 ; Skjolsvol, 1986 ; Papadakis *et al.*, 1992 ; Loo *et al.*, 1994 ; Al-Khaiat et Fattuhi, 2002 ; Sulapha *et al.*, 2003 ; Song *et al.*, 2006]. Plus E/L est élevé, plus le matériau contient de l'eau libre susceptible de s'évaporer. L'évaporation de l'eau excédentaire conduit à une forte porosité favorisant ainsi la diffusion du CO₂ dans le réseau poral. Toutefois, Younsi [Younsi, 2011] n'observe pas de corrélation entre la carbonatation accélérée de ses bétons et leurs rapports E/L. L'auteur explique l'absence de corrélation par la diversité des compositions de béton comparées. Une comparaison pour un même béton, en ne faisant varier que le rapport E/L, aurait dégagé une forte corrélation.

I.4.1.2 Type de liant et son dosage (teneur en produits carbonatables)

L'incorporation d'additions minérales (laitier de haut-fourneau, cendres volantes ou pouzzolanes) dans la composition des matériaux cimentaires accélère leur carbonatation. [Hamada, 1968 ; Meyer, 1968 ; Vénuat et Alexandre, 1968 ; Tsukayama *et al.*, 1980 ; Ho et Lewis, 1983 ; Matthews, 1984 ; Byfors, 1985 ; Fattuhi, 1986 ; Litvan et Mayer, 1986 ; Osborne, 1986 ; Paillère

et al., 1986 ; Skjolsvol, 1986 ; Bier, 1986 ; Lin et Fu, 1987 ; Nagataki *et al.*, 1987 ; Ohga et Nagataki, 1989 ; Osborne, 1989 ; Thomas *et al.*, 1990 ; Papadakis *et al.*, 1992 ; Thomas et Matthews, 1992 ; Müller et Sickert, 1995 ; Osborne, 1999 ; Khan et Lynsdale, 2002 ; Atiş, 2003 ; Sulapha *et al.*, 2003 ; Khunthongkeaw *et al.*, 2006 ; Sisomphon et Franke, 2007 ; Hyvert, 2009 ; Younsi, 2011 ; Younsi *et al.*, 2011 ; Gruyaert *et al.*, 2013 ; Younsi *et al.*, 2013]. Cela est expliqué par le fait que les matériaux aux additions minérales ont une faible teneur en clinker, ce qui réduit leur teneur en Portlandite (produit carbonatable) et diminue le pouvoir tampon de la solution interstitielle. Par ailleurs, certains auteurs [Vénuat et Alexandre, 1968 ; Parrott, 1987 ; Duval, 1992] montrent que la profondeur carbonatée est d'autant plus faible que le dosage en liant est élevé. En effet, un fort dosage en liant, d'une part, augmente la teneur en produits carbonatables, ce qui ralentit la réaction de carbonatation, et d'autre part, réduit la porosité, donc ralentit la diffusion de CO₂. Cependant, comme pour l'influence du rapport E/L, et pour les mêmes raisons, Younsi [Younsi, 2011] ne trouve pas de corrélation entre la carbonatation accélérée de bétons de différentes compositions et leurs dosages en liant.

I.4.1.3 Saturation des pores

La diffusion du CO₂ dans l'eau est 10⁴ fois plus lente que dans l'air. Par conséquent, la carbonatation d'un matériau cimentaire, dont la porosité est totalement saturée en eau liquide, est considérablement ralentie. Cela est dû au fait que la diffusion du CO₂ ne peut se faire qu'à travers la solution interstitielle. Si le degré de saturation du matériau est trop faible, le CO₂ diffuse facilement dans le réseau poral, mais le manque d'eau limite sa dissolution, ce qui freine la carbonatation des hydrates [Thiery, 2005]. Un degré de saturation optimal, propre à chaque matériau, est donc nécessaire pour que sa carbonatation soit maximale. Encore une fois, Younsi [Younsi, 2011] ne trouve pas de corrélation entre la carbonatation accélérée de ses bétons et leurs degrés de saturation.

I.4.2 Paramètres extrinsèques

I.4.2.1 Cure des matériaux

Conserver des matériaux cimentaires dans des conditions de température et d'humidité relative favorables à une bonne hydratation améliore leur résistance à la carbonatation [Bier, 1986 ; Fattuhi, 1988 ; Loo *et al.*, 1994 ; Sickert, 1997 ; Atiş, 2003 ; Younsi, 2011 ; Younsi *et al.*, 2011 ; Gruyaert *et al.*, 2013 ; Younsi *et al.*, 2013]. En favorisant l'hydratation, une bonne cure (dans l'eau par exemple) conduit à des matériaux moins poreux et riches en produits carbonatables, ce qui ralentit aussi bien la diffusion du CO₂ dans la porosité que la carbonatation des hydrates. À noter que l'effet de la cure est plus marquant pour les matériaux au laitier de haut-fourneau [Younsi *et al.*, 2013]. Par ailleurs, la résistance à la carbonatation augmente avec la durée de cure [Fattuhi, 1988 ; Gruyaert *et al.*, 2013].

1.4.2.2 Humidité relative et température

Plusieurs auteurs montrent que l'humidité relative du milieu environnant affecte considérablement la carbonatation des matériaux cimentaires [Verbeck, 1958 ; Wierig, 1984 ; Bakker, 1988 ; De Ceukelaire et Van Nieuwenburg, 1993 ; Van Balen et Van Gemert, 1994 ; Saetta *et al.*, 1995 ; Roy *et al.*, 1999 ; Thiery, 2005 ; Drouet, 2010]. En effet, l'humidité relative ambiante influe sur le degré de saturation du matériau en équilibre hydrique avec l'ambiance (isothermes de sorption/désorption).

La figure 1.1 présentée par [Drouet, 2010] montre un comportement antagoniste de diffusion et de la réactivité chimique dû à la saturation (*cf.* §1.4.1.3). Le point de croisement de ces deux processus définit l'état hydrique optimal. Ainsi aux humidités relatives se trouvant en deçà de ce point critique les cinétiques sont dirigées par la diffusion et au-delà par les cinétiques chimiques.

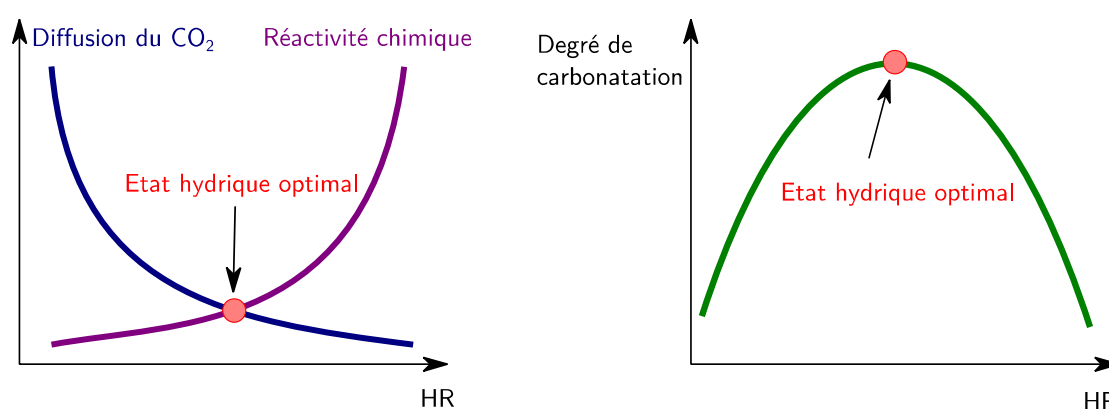


FIG. 1.1 – Influence de l'humidité relative sur la diffusion, la réactivité chimique et la carbonatation [Drouet, 2010].

De même pour la température, Drouet [Drouet, 2010] montre l'existence d'une température optimale, intrinsèque au matériau, favorable à une carbonatation maximale. Cela explique la contradiction entre les résultats de Van Balen et Van Gemert [Van Balen et Van Gemert, 1994] qui trouvent que l'augmentation de la température accélère les réactions de carbonatation, et Chaussadent [Chaussadent, 1997] qui montre qu'au contraire, elle diminue la solubilité du CO₂ et réduit sa concentration dans la phase gazeuse, donc ralentit la carbonatation.

1.4.2.3 Concentration en CO₂

La littérature montre que la vitesse d'avancement du front de carbonatation augmente avec la concentration en CO₂ [Nischer, 1984 ; Parrott, 1987 ; Sanjuán et Del Olmo, 2001 ; Yoon *et al.*, 2007 ; Hyvert, 2009]. En revanche, il n'y a pas de consensus sur l'impact de la concentration en CO₂ sur le degré de carbonatation. Si certains auteurs [Matsushita *et al.*, 2004 ; Anstice *et al.*, 2005 ; Castellote *et al.*, 2009] trouvent qu'augmenter la concentration en CO₂ accroît le degré de carbonatation. D'autres [Groves *et al.*, 1990 ; Dheilly et Tudo, 1996 ; Thiery, 2005] montrent le contraire. Enfin, une troisième catégorie d'auteurs [Ji *et al.*, 2010] conclut que la teneur en CO₂ n'a pas d'effet sur le degré de carbonatation.

1.5 Principales conséquences de la carbonatation

1.5.1 Produits de la carbonatation

Lors de la carbonatation de matériaux cimentaires, des carbonates de calcium « CaCO_3 » sont formés et peuvent se présenter sous la forme de trois polymorphes : la calcite, l'aragonite et la vaterite. La calcite est néanmoins la phase la plus rencontrée, car la plus stable [Slegers et Rouxhet, 1976 ; Vénuat, 1978 ; Matsushita *et al.*, 2004 ; Anstice *et al.*, 2005 ; Thiery, 2005]. L'aragonite et la vaterite sont deux formes rares qui tendent à se transformer en calcite [Ogino *et al.*, 1987]. Drouet [Drouet, 2010] montre que la calcite provient essentiellement de la carbonatation de la Portlandite, tandis que l'aragonite et la vaterite résulteraient de la carbonatation des C-S-H et des phases sulfatées. Cela corrobore les résultats de Slegers et Rouxhet [Slegers et Rouxhet, 1976]. Morandeau [Morandeau, 2013] résume, dans le tableau 1.1, les observations sur le polymorphisme des « CaCO_3 » en fonction des facteurs prédominants régissant leur formation : la température et l'humidité relative.

TAB. 1.1 – *Polymorphes des « CaCO_3 » : calcite, aragonite et vaterite [Morandeau, 2013].*

	Calcite	Aragonite	Vaterite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique	Hexagonal
Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	35	34	38
Origine la plus probable	CH	C-S-H de faible C/S, phases sulfatées	C-S-H de C/S élevé, phases sulfatées
Effet de la température « T » et de l'humidité relative « HR »	Majoritaire à 20 °C, fortes HR	Majoritaire à 50 °C, faible HR	

1.5.2 Baisse du pH et corrosion des armatures du béton armé

En pénétrant dans le réseau poral des matériaux cimentaires, le CO_2 atmosphérique se dissout dans la solution interstitielle et réagit avec les hydrates, notamment la Portlandite. La dissolution de la Portlandite dans la solution interstitielle, et sa réaction avec le CO_2 dissout, provoque la chute du pH interstitiel. Si ce dernier atteint la valeur 9 au voisinage des armatures du béton armé ou précontraint, la couche passivante (protégeant l'acier de la corrosion) disparaît. La destruction de cette couche protectrice augmente considérablement le risque d'amorçage de la corrosion des armatures. Baroghel-Bouny [Baroghel-Bouny, 2005], en se basant sur les travaux de Tuutti [Tuutti, 1982], montre que les processus liés à la corrosion par carbonatation se développent selon deux périodes (Figure 1.2) : une période d'incubation durant laquelle le CO_2 diffuse dans l'enrobage, dépassive les armatures mais ne cause pas de dégradations apparentes, et une période de propagation correspondant à la phase d'amorçage de la corrosion accompagnée de dégradations.

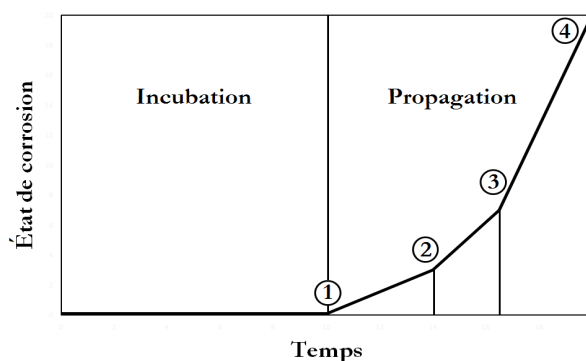


FIG. 1.2 – Diagramme de Tuutti modifié : (1) dépassement des armatures, (2) apparition des fissures, (3) éclatement du béton en parement et (4) ruine [Baroghel-Bouny, 2005].

I.5.3 Modification de la microstructure

La précipitation du CaCO_3 , en réponse à la carbonatation des différents hydrates, augmente le volume de la phase solide et colmate ainsi la porosité [Pihlajavaara, 1968 ; Vénuat, 1978 ; Houst *et al.*, 1983 ; Hilsdorf *et al.*, 1984 ; Bier, 1986 ; Ngala et Page, 1997 ; Miragliotta *et al.*, 1999 ; Thiery, 2005 ; Delmi *et al.*, 2005 ; Metalssi, 2006 ; Metalssi et Aït-Mokhtar, 2009]. En plus de la réduction de la porosité totale, la carbonatation impacte la distribution de la taille des pores, et par conséquent la morphologie des isothermes de sorption/désorption. En effet, plusieurs auteurs [Ngala et Page, 1997 ; Miragliotta, 2000 ; Hyvert, 2009] observent qu'après carbonatation, la microporosité diminue au profit de pores plus grossiers, notamment à forte concentration en CO_2 [Anstice *et al.*, 2005] et en présence d'additions minérales comme les cendres volantes ou le laitier de haut-fourneau [Thiery, 2005].

I.5.4 Retrait de carbonatation

Comme il vient d'être mentionné, la carbonatation provoque une augmentation du volume de la phase solide. Cependant, la littérature [Hunt et Tomes, 1962 ; Powers, 1962 ; Swenson et Sereda, 1967 ; Slegers et Rouxhet, 1976 ; Groves *et al.*, 1990 ; Thiery, 2005 ; Chen *et al.*, 2006] met en évidence un phénomène de retrait et non un gonflement. Powers [Powers, 1962] explique le retrait de carbonatation par une éventuelle contraction dimensionnelle, dont l'origine serait la dissolution des cristaux de Portlandite alors que ceux-ci sont soumis à des contraintes de compression. Selon Hunt et Tomes [Hunt et Tomes, 1962], le retrait de carbonatation pourrait être dû à une diminution de la quantité d'eau chimiquement liée, faisant partie des C-S-H. Swenson et Sereda [Swenson et Sereda, 1967] imputent le retrait aussi bien à la carbonatation de la Portlandite qu'aux phénomènes de déshydratation et de polymérisation du gel de silice formé après carbonatation des C-S-H.

1.6 Caractérisation de la carbonatation

L'essai de carbonatation des matériaux cimentaires le plus fidèle à la réalité consiste à exposer des échantillons en conditions naturelles (*in situ*), sans aucun contrôle des paramètres extrinsèques (humidité relative, température, concentration en CO₂) affectant les cinétiques de carbonatation. Cependant, cet essai est très long et peut durer des années. C'est pourquoi des essais en conditions accélérées ont été mis en place pour réduire les délais d'obtention des résultats.

La carbonatation accélérée consiste à placer des échantillons dans une enceinte hermétique régulée en humidité relative, en température et en concentration de CO₂. Il est à noter que les conditions de l'essai accéléré, aussi bien en termes d'ambiance régnant dans l'enceinte qu'en termes de traitement (cure et étuvage, etc.) que subissent les échantillons avant leur mise en enceinte, diffèrent selon les protocoles et normes adoptés par chaque laboratoire. Pacheco Torgal *et al.* [Pacheco Torgal *et al.*, 2012] ont recensé une vingtaine de procédures d'essai accéléré, avec des humidités relatives dans l'enceinte variant entre 50 et 70%, des concentrations en CO₂ allant de 1 à 50%, des durées de cure dans l'eau de 2 semaines à 3 mois, et avec ou sans traitement thermique des échantillons préalable à la mise dans l'enceinte.

En France, cet essai est régi par la norme XP P 18-458 [XP P 18-458, 2008]. Cependant, Younsi [Younsi, 2011] ainsi que Turcry *et al.* [Turcry *et al.*, 2014] montrent que l'étuvage des échantillons à 45 °C pendant 14 jours, tel que préconisé par la norme, provoque un fort déséquilibre hydrique entre le cœur et la peau des échantillons. Par conséquent, ce mode de préconditionnement ne permet pas d'avoir un équilibre hydrique entre les pores des échantillons et l'ambiance de l'enceinte. Un transfert d'humidité doit avoir lieu vers le cœur des matériaux durant leur exposition au CO₂. Mais un autre flux d'humidité doit aussi avoir lieu dans le sens opposé [Younsi, 2011].

Que l'essai de carbonatation soit mené en conditions naturelles ou accélérées, la cinétique de carbonatation peut être caractérisée par diverses méthodes.

1.6.1 Front de carbonatation par la phénolphthaléine

La cinétique de carbonatation des matériaux cimentaires est généralement quantifiée par la détection d'un front de carbonatation. Ce dernier, repéré couramment par le virage coloré de la phénolphthaléine, correspond à la limite en deçà de laquelle le *pH* avoisine 9. L'essai consiste à pulvériser de la phénolphthaléine sur un échantillon fraîchement fendu, et à mesurer ensuite l'épaisseur de la partie restée incolore, correspondant à la zone carbonatée. La zone saine quant à elle se colore en rose. Cette technique présente l'avantage d'être simple et rapide à révéler une ligne d'équi-*pH* d'environ 9, qui est le seuil en dessous duquel il y a risque de corrosion [Saeki *et al.*, 1983 ; Kashino, 1984]. Toutefois, la détection par phénolphthaléine reste peu précise puisque la dépassement des armatures (ce qui augmente leur risque de corrosion) peut se produire à un *pH* supérieur à 9 [Hamada, 1968 ; Parrott, 1987]. Il est donc possible que la zone où il y a risque de corrosion soit en aval du front relevé par la phénolphthaléine.

I.6.2 Analyse thermogravimétrique « ATG »

L'analyse thermogravimétrique « ATG » consiste à suivre en continu la perte de masse d'un échantillon cimentaire lors de la montée de sa température, depuis la température ambiante jusqu'à environ 1200 °C. La perte de masse est due notamment à la déshydroxylation des hydrates et à la décomposition des carbonates de calcium. Ainsi, il est possible de quantifier les hydrates et les CaCO_3 dans la plage de température correspondant, respectivement, à leur déshydroxylation et leur décomposition. Cependant, l'inconvénient de cette technique réside dans l'absence de consensus dans la littérature quant à la détermination de ces plages de température [Mounanga, 2003]. Il est par exemple difficile de distinguer la perte de masse liée à la déshydroxylation des C-S-H de celle correspondant à la décomposition des AF_t et AF_m [Drouet, 2010]. De même, pour les matériaux cimentaires à base de granulats calcaires, il n'est pas facile de différencier les CaCO_3 des granulats de ceux formés par carbonatation. À noter que l'ATG peut être couplée à une analyse chimique afin de doser le ciment réellement présent dans l'échantillon, et pouvoir ainsi mieux quantifier les teneurs en hydrates (Portlandite) et en CaCO_3 [Thiery, 2005 ; Villain *et al.*, 2007 ; Turcry *et al.*, 2014].

I.6.3 Diffraction des rayons X « DRX »

La diffraction des rayons X « DRX » appliquée à un matériau cimentaire permet de différencier qualitativement ses variétés cristallographiques, telles que les hydrates et les différents polymorphes de carbonates de calcium « CaCO_3 » (calcite, aragonite et vaterite), où chaque type a une intensité de réflexion propre à sa structure cristalline [Rafäi *et al.*, 1991 ; Fumiaki *et al.*, 2000]. Il est possible d'appliquer une méthode semi-quantitative aux résultats DRX de matériaux cimentaires carbonatés afin d'en déterminer les profils de carbonatation [Drouet, 2010].

I.6.4 Résonance magnétique nucléaire « RMN »

La résonance magnétique nucléaire « RMN » du silicium ^{29}Si et de l'aluminium ^{27}Al permet l'identification des modifications minéralogiques et microstructurales des C-S-H et des phases aluminates, et ce, en soumettant un échantillon de matériaux cimentaire à un champ magnétique [Duval, 1992 ; Richardson *et al.*, 1993 ; Valls et Vázquez, 2001 ; Khan et Lynsdale, 2002 ; Atiş, 2003 ; Castellote *et al.*, 2009].

I.6.5 Gammadensimétrie

La gammadensimétrie permet d'obtenir les variations de densité locale des matériaux cimentaires en se basant sur l'absorption des rayons « gamma » issus d'une source radioactive de ^{137}Cs . Cette technique peut être utilisée pour déterminer des profils de fixation de CO_2 par la matrice cimentaire lors de la carbonatation [Thiery, 2005 ; Villain *et al.*, 2006].

1.6.6 Dosages isotopiques

La technique consiste à mesurer les rapports isotopiques du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) et de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) des carbonates présents dans le matériau cimentaire. Elle permet de différencier les carbonates formés par carbonatation de ceux apportés par les granulats calcaires, et de quantifier ainsi le CO_2 fixé à une profondeur donnée du matériau carbonaté [Rafaï *et al.*, 1991].

1.7 Diffusion gazeuse dans les milieux poreux

La diffusion est le transport d'une partie d'un système à une autre sous l'effet de mouvements moléculaires aléatoires. Dans ce qui suit, sont présentées quelques notions fondamentales utiles à la compréhension du phénomène de diffusion gazeuse au sein du réseau poral des matériaux cimentaires.

1.7.1 Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen d'une molécule de gaz est souvent défini comme étant la distance parcourue par la molécule entre deux collisions successives. Il peut être défini, en se basant sur les travaux de Maxwell [Maxwell, 1860] et Present [Present, 1958], comme suit :

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} P \pi \sigma^2} \quad (1.15)$$

avec : λ [m] le libre parcours moyen ; k [$\text{m}^2 \cdot \text{kg} / \text{s}^2 / \text{K}$] la constante de Boltzmann ; T [K] la température ; P [Pa] la pression ; σ [m] le diamètre de la molécule.

1.7.2 Coefficient de diffusion mutuelle

Le coefficient de diffusion mutuelle correspond à la diffusion de molécules gazeuses dans un milieu libre où les molécules de gaz sont considérées en collision uniquement avec d'autres molécules de gaz. Il est défini par Schüth *et al.* [Schüth *et al.*, 2002], en se basant sur les travaux de Present [Present, 1958], de la manière suivante :

$$D_{12} = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi k T}{m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{k T}{\sqrt{2} P \pi \sigma_{12}^2} = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi k T}{m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda \quad (1.16)$$

où :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{et} \quad \sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (1.17)$$

avec : D_{12} [m²/s] le coefficient de diffusion binaire ; k [m²·kg/s²/K] la constante de Boltzmann ; T [K] la température ; m_1 et m_2 [g] les masses des molécules des gaz 1 et 2 ; P [Pa] la pression et σ_{12} [m] la moyenne des diamètres σ_1 et σ_2 des molécules des gaz 1 et 2.

1.7.3 Coefficient de diffusion de Knudsen

Le coefficient de diffusion de « Knudsen » correspond à la diffusion de molécules gazeuses dans un milieu poreux où les molécules de gaz sont considérées en collision uniquement avec les parois. Il est défini par Present [Present, 1958] comme suit :

$$D_{i,Kn} = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (1.18)$$

avec : $D_{i,Kn}$ [m²/s] le coefficient de diffusion de Knudsen ; r_p [m] le rayon du pore considéré comme cylindrique ; R [J/mol/K] la constante des gaz parfaits ; T [K] la température ; M_i [g/mol] la masse molaire du gaz « i ».

1.7.4 Loi de « Fick » – Cas d'une diffusion gazeuse ordinaire

En présence d'une différence de concentration entre deux points du système, la diffusion induit un transfert de gaz orienté du point le plus concentré au point le moins concentré. Dans ce cas, la diffusion gazeuse est dite « ordinaire ». Elle peut ainsi être décrite par la « première loi de Fick » [Fick, 1855] :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.19)$$

avec : J_i [mol/s/m²] est le flux molaire du gaz « i » dans la direction « x » (cas unidirectionnel) ; D_i [m²/s] est le coefficient de diffusion dans l'air du gaz « i » dans la direction « x » ; C_i [mol/m³] est la concentration du gaz diffusant « i ». Cette loi permet, entre autres, la détermination expérimentale de « D_i ». Pour déterminer « C_i », la « deuxième loi de Fick » peut être utilisée :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (1.20)$$

avec : C_i [mol/m³] la concentration du gaz diffusant « i » ; t [s] le temps ; D_i [m²/s] le coefficient de diffusion dans l'air du gaz « i ».

1.7.5 Loi de « Fick » – Cas d’une diffusion dans un milieu poreux

Un milieu poreux est un milieu multiphasique composé d’une matrice solide et de son complément géométrique, qui est l’espace poral occupé par un ou plusieurs fluides. Dans un matériau cimentaire, la phase solide est constituée des granulats, des hydrates de la pâte de ciment et des particules de ciment anhydres. Le réseau poral peut contenir une phase liquide, qui est la solution interstitielle, et une phase gazeuse souvent remplie d’air et de vapeur d’eau. Dans le cas d’une diffusion gazeuse dans un milieu poreux cimentaire, la première loi de Fick s’écrit :

$$J_i = -D_e \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.21)$$

avec : J_i [mol/s/m²] est le flux molaire du gaz « i » dans la direction « x » (cas unidirectionnel) ; D_e [m²/s] le coefficient de diffusion effectif qui dépend du gaz diffusant considéré et des paramètres intrinsèques et extrinsèques au milieu poreux ; C_i [mol/m³] est la concentration du gaz diffusant « i ».

1.8 Principaux paramètres influençant la diffusion gazeuse

Les paramètres affectant la diffusion de gaz dans le réseau poral des matériaux cimentaires peuvent être groupés en deux classes : des paramètres intrinsèques qui correspondent aux caractéristiques et propriétés physico-chimiques des matériaux, et des paramètres extrinsèques relatifs à l’environnement entourant ces matériaux. Il est à noter que comme pour la carbonatation proprement dite, la diffusion des gaz, et notamment le CO₂, au sein du réseau poral des matériaux cimentaires ne peut être influencée par un seul paramètre, mais par la combinaison de l’ensemble des paramètres.

1.8.1 Paramètres intrinsèques

1.8.1.1 Rapport eau/liant

Les coefficients de diffusion effectifs du dioxyde de carbone « CO₂ » et de l’oxygène « O₂ » des matériaux cimentaires augmentent avec leur rapport eau/liant « E/L » [Houst et Wittmann, 1989 ; Kobayashi et Shuttoh, 1991 ; Papadakis *et al.*, 1991 ; Houst, 1993 ; Houst et Wittmann, 1994 ; Houst, 1996 ; Jung *et al.*, 2010]. Klink *et al.* [Klink *et al.*, 1999] arrivent à la même conclusion en étudiant la diffusion du radon ²²²Rn. Cela peut être expliqué par le fait qu’un rapport E/L élevé conduit à des matériaux cimentaires contenant une importante quantité d’eau évaporable. En s’évaporant, cette eau laisse une forte porosité qui favorise ainsi la diffusion des gaz dans le réseau poral. Cependant, d’autres travaux de la littérature [Sercombe *et al.*, 2007 ; Vu, 2009 ; Vu *et al.*, 2009 ; Boher, 2012 ; Boher *et al.*, 2014] ne montrent pas de lien direct entre le rapport E/L et le coefficient de diffusion effectif de l’hydrogène « H₂ ».

1.8.1.2 Type de liant et son dosage

Les travaux de Klink *et al.* [Klink *et al.*, 1999] montrent que le coefficient de diffusion effectif du radon ^{222}Rn de bétons et mortiers à base du ciment au laitier CEM III est plus faible que celui des matériaux au ciment Portland. Cela corrobore les résultats de Kobayashi et Shutttoh [Kobayashi et Shutttoh, 1991] sur la diffusion de l'oxygène « O_2 ». Par ailleurs, Sercombe *et al.* [Sercombe *et al.*, 2007] trouvent que le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène « H_2 » de pâtes au ciment Portland est plus élevé que celui de pâtes au ciment composé CEM V (ciment contenant du laitier de haut-fourneau et des cendres volantes).. En effet, la présence des additions affine la microstructure des matériaux, ce qui ralentit la diffusion du gaz dans leur réseau poral. À noter qu'un fort dosage en liant réduit la porosité et ralentit par conséquent la diffusion du CO_2 dans le réseau poral des matériaux cimentaires [Vénuat et Alexandre, 1968 ; Parrott, 1987 ; Duval, 1992].

1.8.1.3 Saturation des pores

Le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène « H_2 » chute lorsque le degré de saturation en eau liquide dépasse 50% [Sercombe *et al.*, 2007 ; Vu, 2009 ; Vu *et al.*, 2009 ; Boher, 2012 ; Boher *et al.*, 2014]. Cela est expliqué par le fait que le H_2 diffuse plus vite dans un réseau poral sec (diffusion dans l'air) ou faiblement saturé que dans une porosité remplie d'eau. Le même constat aurait été fait dans le cas du CO_2 , sachant que sa diffusion dans l'eau est 10^4 fois plus lente que dans l'air.

1.8.1.4 Modification de la microstructure par la carbonatation

Les travaux de Jung *et al.* [Jung *et al.*, 2010] et de Papadakis *et al.* [Papadakis *et al.*, 1991] ne mettent pas en évidence l'influence des modifications de la microstructure engendrées par la carbonatation des matériaux cimentaires sur leur coefficient de diffusion effectif du dioxyde de carbone « CO_2 ». Cela pourrait être expliqué par l'apparition de pores plus grossiers qui compenseraient le colmatage de la microporosité par la carbonatation, comme observé dans la littérature [Ngala et Page, 1997 ; Miragliotta, 2000 ; Anstice *et al.*, 2005 ; Thiery, 2005 ; Hyvert, 2009 ; Jena *et al.*, 2013].

1.8.2 Paramètres extrinsèques

1.8.2.1 Cure des matériaux

Kobayashi et Shutttoh [Kobayashi et Shutttoh, 1991] montrent qu'une conservation sous eau des bétons diminue leur coefficient de diffusion effectif de l'oxygène « O_2 ». Ils montrent aussi que l'effet de la cure est d'autant plus marquant que sa durée est importante. Par ailleurs, Klink *et al.* [Klink *et al.*, 1999] trouvent que conserver des bétons et des mortiers dans l'eau réduit leur coefficient de diffusion effectif du radon ^{222}Rn . En favorisant l'hydratation, la

conservation dans l'eau réduit et affine la porosité des matériaux cimentaires et ralentit ainsi la diffusion des gaz dans leur réseau poral.

1.8.2.2 Humidité relative

Le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène « H₂ » chute lorsque l'humidité relative de l'ambiance de conservation dépasse 50% [Sercombe *et al.*, 2007 ; Boher, 2012]. Kobayashi et Shuttoh [Kobayashi et Shuttoh, 1991] montrent aussi qu'augmenter l'humidité relative ambiante diminue le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène « O₂ ». Jung *et al.* [Jung *et al.*, 2010] ainsi que Papadakis *et al.* [Papadakis *et al.*, 1991] arrivent au même résultat quant à la diffusion du CO₂. L'explication est la même que pour l'influence du degré de saturation (§ 1.8.1.3).

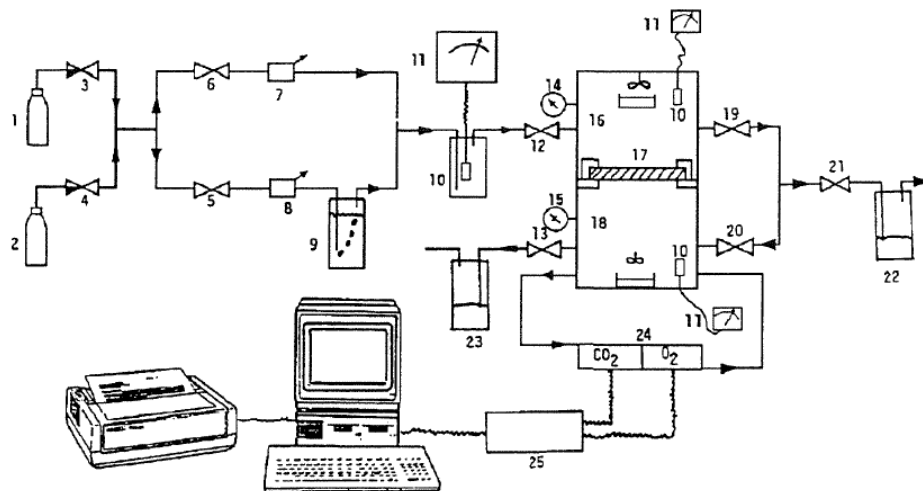
1.8.2.3 Type de gaz

Le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène « O₂ » est supérieur à celui du dioxyde de carbone « CO₂ » [Houst et Wittmann, 1986 ; Houst et Wittmann, 1989 ; Houst et Wittmann, 1994 ; Houst, 1996]. De même, le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène « H₂ » est plus élevé que celui du xénon « Xe » [Sercombe *et al.*, 2007]. L'explication réside dans la différence de taille du rayon atomique. Un plus grand rayon limiterait la diffusion du gaz dans le réseau poral des matériaux cimentaires.

1.9 Caractérisation expérimentale du coefficient de diffusion

1.9.1 Travaux de « Houst et Wittmann »

Houst et Wittmann [Houst et Wittmann, 1986 ; Houst, 1993 ; Houst et Wittmann, 1994 ; Houst, 1996] ont développé un appareillage de mesure simultanée des coefficients de diffusion effectifs du dioxyde de carbone « CO₂ » et de l'oxygène « O₂ » (Figure 1.3). La cellule de mesure est séparée en deux compartiments « 16 » et « 18 » par l'échantillon « 17 » de 16 cm de diamètre et de 0,5 à 3 cm d'épaisseur. Les deux compartiments sont munis de petits ventilateurs pour assurer l'homogénéisation. Une fois que l'échantillon est mis en place, le système est purgé à l'azote « N₂ », contenu dans la bouteille « 2 », jusqu'à élimination de toute trace de CO₂ et d'O₂. Ainsi, au début des mesures, les compartiments supérieur « 16 » et inférieur « 18 » ne contiennent que du N₂, et sont à la même humidité relative. Ensuite, le mélange de gaz contenu dans la bouteille « 1 » (2 % CO₂, 20% O₂ et 78% N₂) et de la vapeur d'eau (assurée par le flacon laveur « 9 ») sont injectés dans le compartiment supérieur « 16 ». Le CO₂ ainsi que l'O₂ diffusent alors, à travers l'échantillon, du compartiment supérieur vers le compartiment inférieur où leurs concentrations sont mesurées en continu à l'aide d'analyseurs de gaz « 24 » jusqu'à obtention du régime permanent (stationnaire). En appliquant la « première loi de Fick », il est donc possible de remonter aux coefficients de diffusion effectifs des gaz considérés.



- | | |
|---|---|
| 1. gaz : 78% N ₂ - 20% O ₂ - 2% CO ₂ | 14-15. manomètres |
| 2. gaz: 100% N ₂ | 16. chambre supérieure |
| 3-6. vannes | 17. échantillons |
| 7-8. débitmètres | 18. chambre inférieure |
| 9. flacon laveur contenant H ₂ O | 19-21. vannes |
| 10. sonde de mesure h.r. | 22-23. flacons destinés à prévenir l'introduction d'air ambiant |
| 11. indicateur h.r. | 24. analyseurs de gaz |
| 12-13. vannes | 25. système d'acquisition de données |

FIG. 1.3 – Schéma de principe du dispositif de mesure des coefficients de diffusion effectifs du CO₂ et de l'O₂ de matériaux cimentaires [Houst et Wittmann, 1986 ; Houst, 1993].

I.9.2 Travaux de « Kobayashi et Shutttoh »

Kobayashi et Shutttoh [Kobayashi et Shutttoh, 1991] ont développé un dispositif permettant de mesurer le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène « O₂ » (Figure 1.4). La cellule de mesure est composée de deux compartiments séparés par l'échantillon de 10 cm de côté et de 1 à 4 cm d'épaisseur. La surface de l'échantillon exposée à la diffusion est circulaire et mesure environ 4 cm de diamètre. Pour commencer l'essai, de l'O₂ est injecté dans le compartiment amont, tandis que de l'azote « N₂ » est introduit dans le compartiment aval. Ainsi, au début des mesures, le compartiment amont contient uniquement de l'O₂ et le compartiment aval uniquement du N₂. L'O₂ diffuse alors, à travers l'échantillon, vers le compartiment aval et le N₂ vers l'amont. Une fois que la concentration de l'O₂ est mesurée constante, à l'aide de l'analyseur relié au compartiment aval, le régime stationnaire est considéré atteint, ce qui rend possible la mesure du coefficient de diffusion effectif de l'O₂.

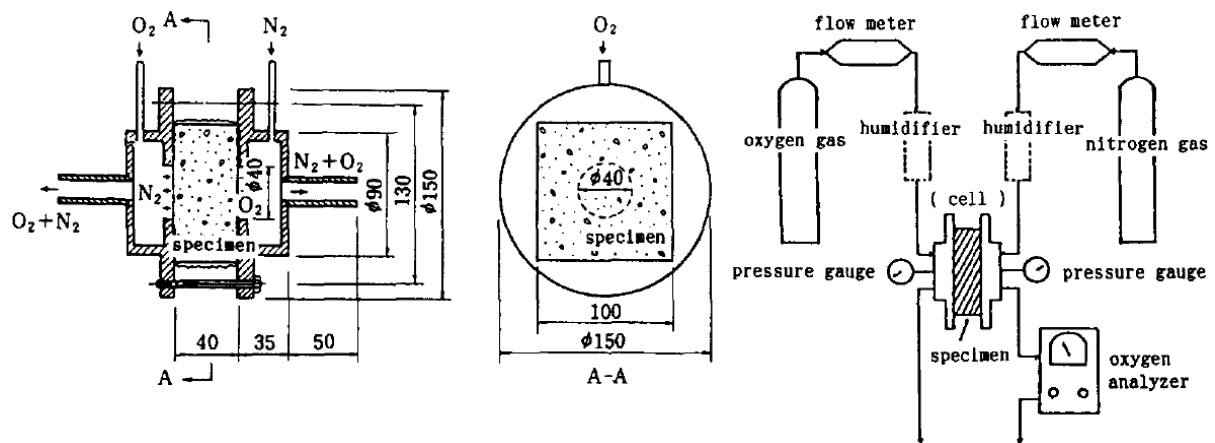


FIG. 1.4 – Schéma de principe du dispositif de mesure du coefficient de diffusion effectif de l'O₂ de matériaux cimentaires [Kobayashi et Shuttoh, 1991].

1.9.3 Travaux de « Jung et al. »

Jung *et al.* [Jung *et al.*, 2010] ont mis en place un dispositif (Figure 1.5) permettant de mesurer le coefficient de diffusion effectif du dioxyde de carbone « CO₂ » de matériaux cimentaires. La cellule de mesure est séparée en deux compartiments par l'échantillon de 10 cm de diamètre et de 0,5 à 5 cm d'épaisseur. Après avoir mis en place l'échantillon, du CO₂ est injecté dans le compartiment amont et de l'azote « N₂ » dans l'aval, et ce, à la même pression et à la même humidité relative. Le CO₂ diffuse alors, à travers l'échantillon, vers le compartiment aval où sa concentration est mesurée en continu à l'aide d'un analyseur. Le régime stationnaire est considéré atteint lorsque la concentration en CO₂ reste constante à l'aval. Le coefficient de diffusion effectif du gaz peut ainsi être déterminé par la « première loi de Fick ».

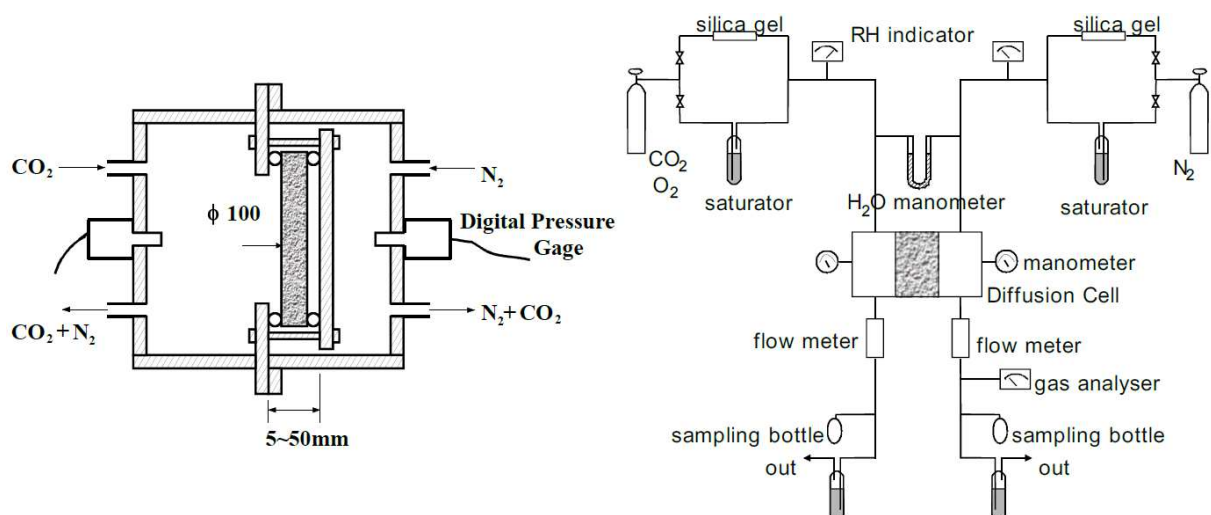


FIG. 1.5 – Schéma de principe du dispositif de mesure du coefficient de diffusion effectif du CO₂ de matériaux cimentaires [Jung *et al.*, 2010].

I.9.4 Travaux de Sercombe et al.

Sercombe *et al.* [Sercombe *et al.*, 2007], Vu [Vu, 2009] puis Boher [Boher, 2012] ont utilisé le dispositif expérimental de la figure 1.6 pour mesurer le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène « H₂ » de matériaux cimentaires. La cellule de mesure est constituée de deux compartiments séparés par l'échantillon dont le diamètre de la surface de diffusion est de 2 cm. Au début de l'essai, tout le système est purgé avant d'injecter du H₂ dans le compartiment amont et de l'azote « N₂ » dans l'aval. Le H₂ diffuse alors, à travers l'échantillon, vers le compartiment aval et le N₂ vers l'amont. Lorsque la concentration de H₂ mesurée à l'aval devient constante, signe que le régime permanent est atteint, la « première loi de Fick » peut être appliquée pour calculer le coefficient de diffusion.

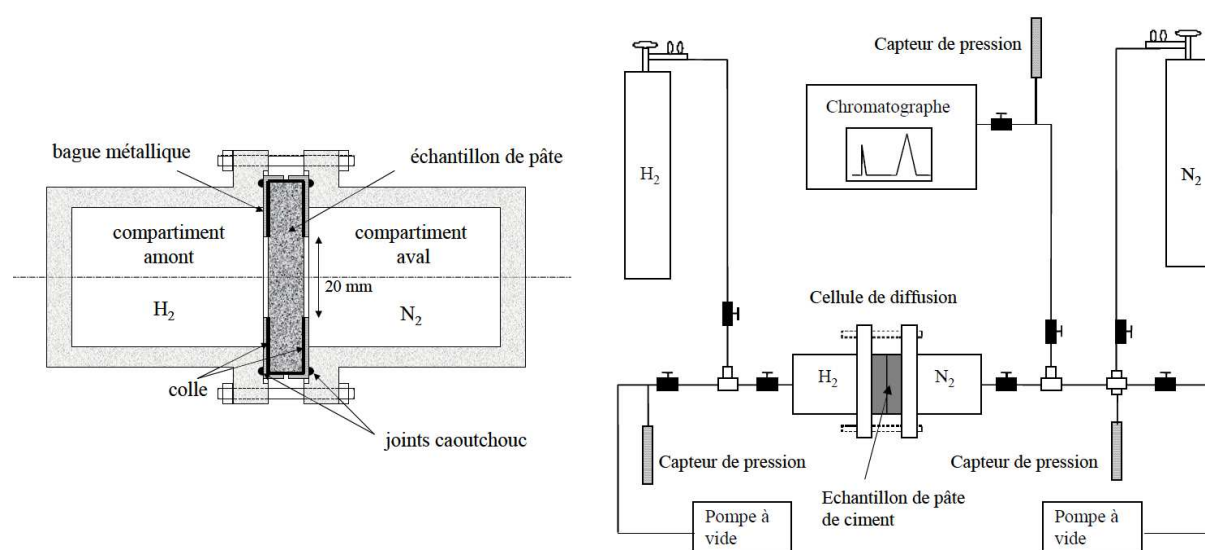


FIG. 1.6 – Schéma de principe du dispositif de mesure du coefficient de diffusion effectif de l'O₂ de matériaux cimentaires [Sercombe et al., 2007].

I.10 Modélisation du coefficient de diffusion effectif du CO₂

I.10.1 Travaux de « Papadakis et al. »

Papadakis *et al.* [Papadakis *et al.*, 1991] ont mesuré le coefficient de diffusion effectif de l'azote « N₂ » de matériaux cimentaires à l'aide du dispositif expérimental développé par Wicke et Kallenbach [Wicke et Kallenbach, 1941]. Ensuite, à partir de ces résultats, les auteurs ont relié empiriquement le coefficient de diffusion effectif du CO₂ « D_e » à la porosité de la pâte du matériau « ϕ » et à l'humidité relative ambiante « HR » :

$$D_e(\phi, HR) = 1,64 \cdot 10^{-6} \phi^{1,8} \left(1 - \frac{HR}{100}\right)^{2,2} \quad (1.22)$$

I.10.2 Travaux de « Sietta et al. »

Sietta *et al.* [Sietta *et al.*, 1995] ont développé un modèle numérique de carbonatation où le coefficient de diffusion effectif du CO₂ « D_e » est donné comme suit :

$$D_e(\text{HR}, \alpha, [\text{CaCO}_3], T) = D_{e,28} F_1(\text{HR}) F_2(\alpha) F_3([\text{CaCO}_3]) F_4(T) \quad (1.23)$$

avec : HR l'humidité relative du réseau poral ; α le degré d'hydratation du matériau cimentaire ; $[\text{CaCO}_3]$ la teneur en CaCO₃ ; T la température ; $D_{e,28}$ le coefficient de diffusion effectif du CO₂ du matériau à l'âge de 28 jours ; F_1 , F_2 et F_3 des fonctions qui prennent en compte le ralentissement de la diffusion du CO₂ dû, respectivement, à l'augmentation de l'humidité relative du réseau poral, à l'augmentation du degré d'hydratation et au colmatage des pores par les CaCO₃ de la carbonatation ; F_4 une fonction qui tient compte de l'influence de la température.

I.10.3 Travaux de « Ishida et Maekawa »

Dans leur modèle numérique, Ishida et Maekawa [Ishida et Maekawa, 2000] ont défini le coefficient de diffusion effectif du CO₂ « D_e » par l'expression suivante :

$$D_e(\phi, S) = D_0 \phi (1 - S) \frac{1}{\Omega \left(1 + \frac{\lambda}{2(r - t)} \right)} \quad (1.24)$$

avec : D_0 le coefficient de diffusion du CO₂ dans l'air ; ϕ la porosité du matériau cimentaire ; S le degré de saturation en eau des pores ; Ω la tortuosité moyenne d'un pore ; λ le libre parcours moyen d'une molécule de CO₂ ; r le rayon moyen des pores insaturés ; t l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée dans les pores de rayon r .

I.10.4 Travaux de « Thiery et al. »

À partir de l'expression empirique du coefficient de diffusion effectif du CO₂ déterminée expérimentalement par Papadakis *et al.* [Papadakis *et al.*, 1991] (§ 1.10.1), Thiery *et al.* [Thiery *et al.*, 2004 ; Thiery, 2005] ont proposé une autre expression empirique, donnée en fonction du degré de saturation « S » du matériau au lieu de « HR » ambiante et de la porosité totale du matériau « ϕ » au lieu de la porosité de sa pâte hydratée « ϕ_p » :

$$D_e(\phi, S) = D_0 \phi^{2,72} (1 - S)^{4,2} \quad (1.25)$$

avec : D_0 le coefficient de diffusion du CO₂ dans l'air ; ϕ la porosité ; S le degré de saturation.

1.10.5 Travaux de « Yoon et al. »

Yoon *et al.* [Yoon *et al.*, 2007] ont proposé une expression du coefficient de diffusion effectif du CO₂ des matériaux cimentaires qui prend en considération le ralentissement de la diffusion du CO₂ avec l'âge du matériau. Le ralentissement considéré est dû aussi bien à l'hydratation qu'à la carbonatation, deux phénomènes qui tendent à colmater la porosité avec le temps. Le coefficient de diffusion du CO₂ « D_e » est donc donné comme suit :

$$D_e(t) = D_{e,1} t^{-n_d} \quad (1.26)$$

avec : $D_{e,1}$ le coefficient de diffusion effectif du CO₂ à l'âge d'un an ; t le temps ; n_d un facteur d'âge qui dépend du rapport eau sur liant « E/L ».

1.11 Conclusion

Tel que nous avons pu le voir dans ce chapitre, les investigations sur le volet de la diffusion du gaz carbonique dans les matériaux cimentaires est peu développé, notamment sur le plan de la modélisation où l'on trouve plutôt des formulations empiriques que des expressions analytiques fondées sur des approches physiques.

Les dispositifs expérimentaux, quant à eux, sont peu nombreux et ne se focalisent pas toujours exclusivement sur la mesure du coefficient de diffusion du gaz carbonique. On mesure ceux d'autres éléments, certes gazeux, mais qui peuvent avoir des comportements différents au sein des matériaux avec des propriétés diffusives qui peuvent différer de celles de l'élément qui nous concerne.

Aussi, l'objectif de notre travail est entre autres de développer un dispositif pour la mesure du coefficient de diffusion dans les matériaux cimentaires. À ce dispositif sera associée une étude paramétrique sur les influences que peuvent avoir plusieurs paramètres conditionnant le matériau avant et au cours des essais de carbonatation, notamment accélérés en laboratoire. Il s'agit principalement des prétraitements thermiques et des états hydriques des matériaux testés, ces derniers pouvant être influencés par le processus de carbonatation lui-même.

A cette fin, nous décrirons dans le chapitre suivant les matériaux et protocoles expérimentaux que nous avons utilisés dans la suite de ce travail.

Chapitre 2

Matériaux et programmes

2.1 Introduction

La modélisation du phénomène de carbonatation est certainement une bonne alternative aux essais de vieillissement accélérés. Encore faut-il bien maîtriser les paramètres d'entrée comme le coefficient de diffusion et les cinétiques de carbonatation des hydrates. C'est pour mieux connaître ces phénomènes que nous avons décidé, d'une part, de mettre en place un dispositif expérimental pour étudier la diffusion du CO_2 , et, d'autre part, d'étudier les cinétiques de carbonatation pour différents états hydriques.

Le programme expérimental s'est construit, initialement, autour des discussions sur la pertinence de l'essai de carbonatation accélérée selon la norme française. Tous les essais de carbonatation utilisés dans nos travaux ont été réalisés avec une concentration de CO_2 de 50%. Le terme « carbonatation » renvoie donc, dans la suite, à une carbonatation accélérée, même si le terme n'est pas explicité. Le programme comporte trois grandes phases décrites ci-dessous :

- **Campagne de caractérisation des pâtes non carbonatées**

À travers cette campagne, nous portons un intérêt à l'état initial des pâtes avant toute carbonatation ou mesure du coefficient de diffusion. Le degré d'hydratation à l'issue de la cure, la porosité, la distribution porale et les teneurs initiales en CH et en C-S-H des différentes formulations ont été déterminés. Les méthodes de mesure sont présentées dans le présent chapitre et les résultats expérimentaux au chapitre 3.

Vient s'adjoindre aux essais déjà cités une étude du comportement hydrique qui a pour but la détermination des isothermes de désorption de vapeur d'eau à 20°C. Ces essais servent également de préconditionnement hydrique aux échantillons utilisés dans la détermination des cinétiques de carbonatation en fonction des conditions hydriques (chapitre 6).

- **Détermination du coefficient de diffusion du CO_2**

Après la mise au point du dispositif de diffusion (chapitre 4), une campagne expérimentale a été menée sur cinq pâtes, avant et après carbonatation. Le chapitre 5 fournit les résultats obtenus et discute de l'influence de la formulation, du préconditionnement thermique et de la carbonatation accélérée sur la diffusion du dioxyde de carbone dans des matériaux secs.

- **Détermination des cinétiques de carbonation en fonction des conditions hydriques**

Les échantillons de pâtes mis à l'équilibre hydrique pour la détermination d'isotherme de désorption ont été utilisés pour investiguer les cinétiques de carbonatation en fonction du degré de saturation. Celles-ci ont été étudiées au moyen de suivis de masse et d'analyses thermogravimétriques sur des échantillons de dimensions millimétriques. Les résultats et discussion sont fournis au chapitre 6.

Le programme expérimental est résumé sur la figure 2.1.

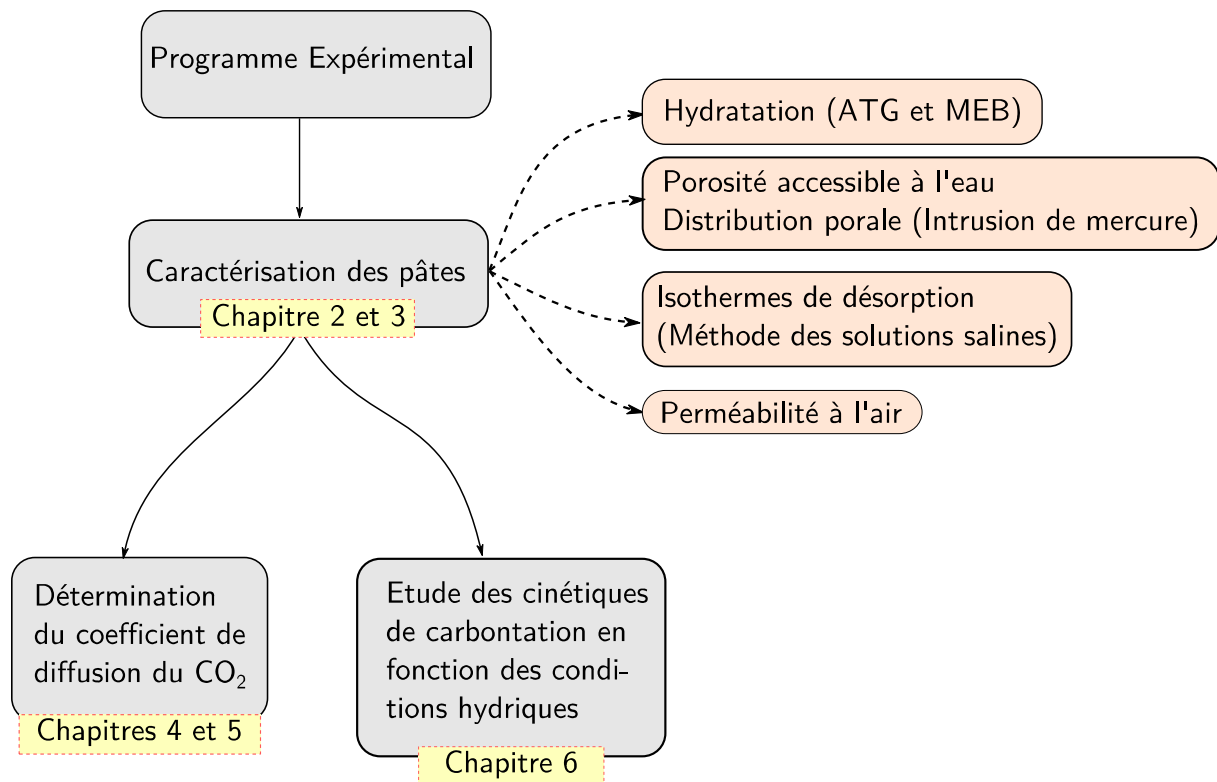


FIG. 2.1 – *Synopsis du programme expérimental.*

Ce chapitre présente les différentes compositions des pâtes étudiées, leurs constituants ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées pour caractériser leurs principales propriétés.

2.2 Matériaux étudiés

2.2.1 Compositions

Les pâtes étudiées ont été fabriquées avec un ciment CEM I 52,5 N provenant de l'usine Lafarge de Saint Pierre La Cour en France et un laitier de haut fourneau de l'usine Ecocem de Moerdijk aux Pays-Bas. Le tableau 2.1 donne les caractéristiques de ces deux liants. Les fiches techniques des liants sont fournies en annexe A.

Cinq compositions de pâtes ont été conçues pour l'étude (tableau 2.2).

- **Pâtes au ciment CEM I :**

Trois pâtes ont été confectionnées avec les rapports massiques « eau sur ciment » suivants : $E/C = 0,3 - 0,4$ et $0,5$. Dans la suite, elles sont nommées respectivement C3, C4 et C5.

- **Pâtes au laitier :**

Le liant des pâtes au laitier contient une proportion massique de laitier égale à 75%, soit la teneur maximale en additions minérales des « écobétons » de [Younsi *et al.*, 2012]. Cela correspond également aux proportions d'un ciment de type CEM III/B. Le complément (25%) est assuré par le ciment CEM I, dont la présence est nécessaire à l'activation du laitier. Deux pâtes, désignées L3 et L5, ont été confectionnées avec les mêmes rapports volumiques « eau sur liant » que les pâtes C3 et C5. Il s'agissait d'avoir, à l'état frais, une même porosité (aux écarts de teneur en air près) pour les pâtes C3 et L3 et les pâtes C5 et L5. Compte tenu de la masse volumique du laitier, un peu plus faible que celle du ciment, les rapports massiques « eau sur liant » des pâtes L3 et L5 sont respectivement les suivants : $E/L = 0,32$ et $0,53$.

TAB. 2.1 – *Caractéristiques physique et chimique des liants étudiés*

	Ciment	Laitier
<i>Caractéristiques physiques</i>		
Masse volumique [g/cm ³]	3,11	2,89
Surface Blaine [cm ² /g]	3400	4500
<i>Compositions chimiques [%]</i>		
CaO	64,8	41,5
SiO ₂	20,5	33,3
Al ₂ O ₃	4,5	12,5
Fe ₂ O ₃	2,7	0,4
SO ₃	3,4	0,2
CO ₂	0,3	-
MgO	1,5	7,0
K ₂ O	0,82	0,5
Na ₂ O	0,12	0,3
PaF	1,0	-
Total	99,64	95,70

Le tableau 2.2 récapitule les compositions des pâtes pour 1 litre de matériau et les proportions massiques des constituants. Ce tableau fournit également les concentrations des deux principaux oxydes CaO et SiO_2 déduites des compositions chimiques des liants (tableau 2.1). La concentration en CaO nous sera utile pour évaluer la quantité d'éléments carbonatables des pâtes, comme proposé par exemple par (Leemann *et al.*, 2015). On peut d'ailleurs noter que les pâtes au laitier, L3 et L5, contiennent moins d'oxyde de calcium que les pâtes de porosité initiales analogues, C3 et C5. La concentration en SiO_2 nous sert, dans la suite, à estimer la quantité de silicates de calcium hydratés (§ 3.2.1.3).

TAB. 2.2 – Compositions des pâtes étudiées

	C3	C4	C5	L3	L5
<i>Compositions [g/l]</i>					
Ciment CEM I 52,5 N	1620	1394	1223	380	287
Laitier de haut-fourneau	0	0	0	1140	862
Eau efficace	486	558	612	486	612
<i>Proportions massiques - C = Ciment ; E = Eau; A = Substitution ; L = A+C</i>					
A/L [-]	0	0	0	0,75	0,75
E/L [-]	0,30	0,40	0,50	0,32	0,53
A/C [-]	0	0	0	3,0	3,0
E/C [-]	0,30	0,40	0,50	1,28	2,13
<i>Concentrations en CaO [mol/l]</i>					
CaO CEM I	19	16,1	14,2	4,4	3,3
CaO Laitier	0	0	0	8,4	6,4
CaO Total	19	16,1	14,2	12,8	9,7
<i>Concentrations en SiO_2 [mol/l]</i>					
SiO_2 CEM I	5,5	4,8	4,2	1,3	1,0
SiO_2 Laitier	0	0	0	6,3	4,8
SiO_2 Total	5,5	4,8	4,2	7,6	5,7

2.2.2 Confection des éprouvettes

Les pâtes C3, C4 et L3 ont été fabriquées au tout début de nos travaux de recherche. Elles font l'objet de tous les programmes expérimentaux. En revanche, les pâtes C5 et L5 ont été fabriquées dans un second temps, uniquement pour l'étude de la diffusion, afin de compléter nos résultats sur les autres pâtes.

La fabrication des pâtes s'est déroulée comme suit. D'abord, le ciment et le laitier sont introduits dans un malaxeur à mortier. De l'eau est ensuite rajoutée et l'opération se poursuit par un malaxage à vitesse lente (140 tours/min) du mélange. Au bout de 90 secondes, le malaxage est interrompu pour un raclage méticuleux du récipient. La pale du malaxeur est de nouveau enclenchée mais cette fois à vitesse rapide (285 tours/min) durant une période de 90 secondes.

Deux protocoles différents ont été utilisés pour la fabrication d'éprouvettes.

- **Pâtes à faibles rapports E/L - C3, C4 et L3 :**

Ces pâtes ont été coulées après malaxage dans des moules en caoutchouc de dimensions 40 mm × 40 mm × 160 mm. Le compactage a été effectué par piquage avec une spatule. Pour éviter le séchage des éprouvettes durant les premières 24 h les moules sont recouverts d'une plaque en plastique. Douze prismes par formulation ont été fabriqués, ce qui conduit à un total de 36 éprouvettes pour les pâtes à faibles rapport E/L.

- **Pâtes à forts rapports E/L - C5 et L5 :**

Plus sa teneur en eau est grande, moins une pâte de liant frais est stable : les grains solides ont tendance à sédimenter conduisant à un gradient de densité suivant la hauteur [Rosquoët *et al.*, 2003]. Pour garantir l'homogénéité des pâtes C5 et L5, nous avons utilisé le dispositif, montré sur la figure 2.2, qui met en mouvement la pâte après coulage. La vitesse de rotation est fixée à environ un tour par minute pendant 8 heures. Les pâtes sont moulées dans des flacons en plastique de 30 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur. La mise en place dans les flacons se fait en 2 couches, qui sont chacune compactées par 15 coups sur le flacon (en laissant tomber le flacon de 5 cm environ de haut). Afin d'éviter la formation d'une bulle dans l'échantillon pendant la rotation, un film cellophane est placé au niveau du bouchon (le film est plaqué sur la pâte et l'éventuelle bulle d'air se formant entre le bouchon et le matériau au moment de la fermeture se retrouve entre le bouchon et le film).

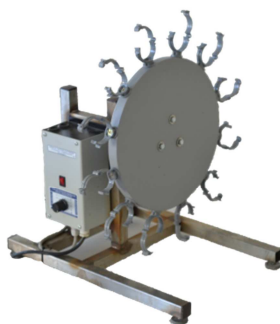


FIG. 2.2 – Dispositif de mise en rotation des éprouvettes de pâtes C5 et L5

2.2.3 Mode de cure et de conservation

- **Pâtes à faibles rapports E/L - C3, C4 et L3 :**

Vingt-quatre heures après le coulage dans les moules prismatiques, les éprouvettes des pâtes C3, C4 et L3 sont démoulées, recouvertes de papier aluminium adhésif et conservées en conditions endogènes pendant 2 mois (figure 2.3).



FIG. 2.3 – *Eprouvettes conservées en conditions endogènes*

À l'issue de la cure endogène, les éprouvettes sont découpées en tranches de 10 mm d'épaisseur en prenant soin d'éliminer le premier millimètre de l'arase supérieure de l'éprouvette. Ces tranches ont ensuite été conservées pendant 2 ans dans une solution ayant déjà servi à la maturation de béton et pouvant être considérée saturée en hydroxyde de calcium et autres éléments de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire. Le choix d'une cure prolongée a été retenu afin d'assurer les meilleures conditions de mûrissement. Cela nous permettra lors des essais de carbonatation accélérée de discriminer les réactions d'hydratation qui pourraient se superposer aux réactions de carbonatation.

- **Pâtes à forts rapports E/L - C5 et L5 :**

Les éprouvettes cylindriques des pâtes C5 et L5 ont été conservées en conditions endogènes dans leurs flacons et dans des bacs ayant une humidité relative avoisinant 100%. Cette cure a duré environ 2 mois.

La figure 2.4 résume le programme expérimental. Dans la suite, nous présentons les résultats de la caractérisation des pâtes saines après cure.

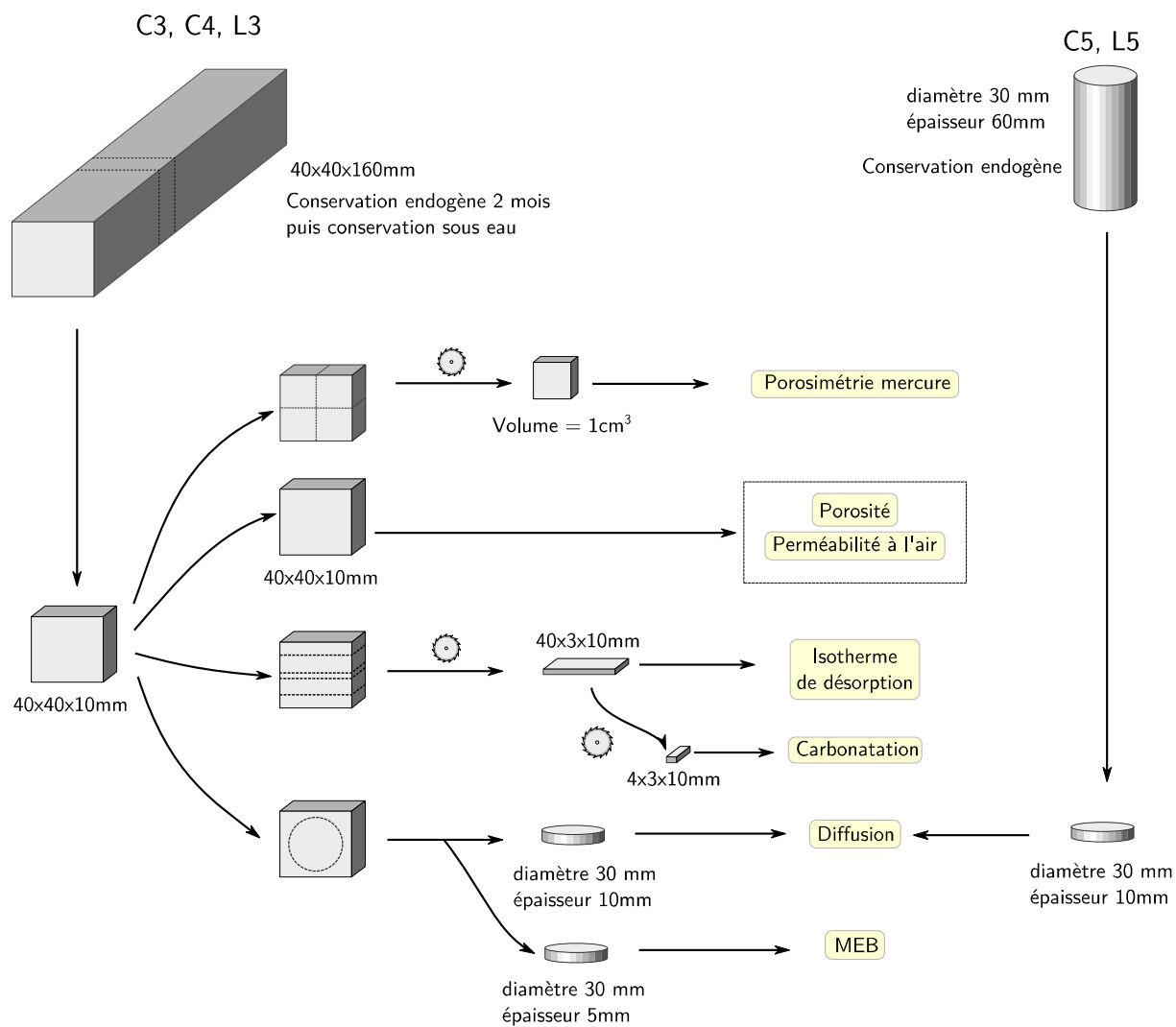


FIG. 2.4 – Echantillons utilisés pour les programmes expérimentaux

2.3 Méthodes de caractérisation des pâtes

2.3.1 Hydratation

Le degré d'hydratation est un paramètre qui permet d'apprécier l'avancement global des réactions d'hydratation des différents composants du liant. Dans le cadre de cette étude, deux méthodes d'investigation de l'hydratation ont été utilisées : l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse d'images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces méthodes sont aussi employées pour estimer la composition des pâtes hydratées.

2.3.1.1 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

- Principe

La thermogravimétrie permet de déterminer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la variation de sa température. La méthode consiste à chauffer à vitesse constante un échantillon de la température ambiante à une température finale suffisamment élevée pour provoquer sa déshydratation et sa décarbonatation complète.

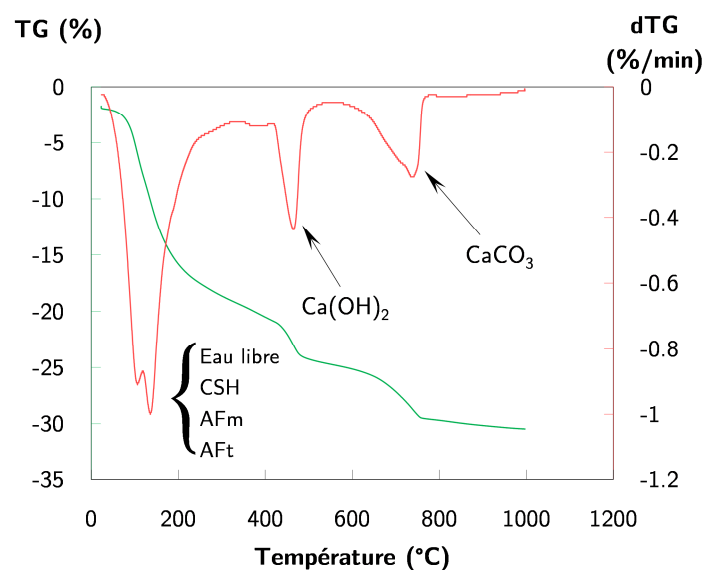


FIG 2.5 – Thermogramme d'une pâte de ciment carbonatée (E/C = 0,4 – CEM I)

Dans le cas des matériaux cimentaires, notre intérêt se porte sur les décompositions des produits d'hydratation et de carbonatation. En effet, l'eau liée aux produits d'hydratation et le dioxyde de carbone contenu dans les carbonates de calcium se libèrent lors de la montée en température sous forme de vapeur d'eau et de gaz carbonique. Leurs décompositions se manifestent par des sauts sur la courbe d'évolution de la masse enregistrée par l'appareil de mesure. La figure 2.5 donne un exemple d'un tel thermogramme (TG).

L'analyse du thermogramme permet, moyennant quelques hypothèses, de remonter à la part d'eau ayant réagi avec le ciment. Sa dérivée première (DTG) permet d'identifier des pics associés à

certaines décompositions. Le tableau 2.3 présente à titre indicatif les phases décomposées et les plages de température de décomposition.

TAB. 2.3 – Température de décomposition des produits d'hydratation selon la littérature

Composants	Plage de décomposition	Références
C-S-H	80°C - 550°C	[Taylor, 1997]
AFm	180°C - 200°C	[Zhou & Glasser, 2001]
Ettringite	120°C - 130°C	[Baroghel-Bouny <i>et al.</i> , 2002]
Gypse	140°C - 170°C	[Ramachandran <i>et al.</i> , 2002]
Brucite	350°C - 450°C	[Collier & Millestone, 2010]
Katoïte	300°C - 450°C	[Rivas-Mercury <i>et al.</i> , 2008]
Portlandite	380°C - 600°C	[Ramachandran <i>et al.</i> , 2002]
Carbonates de calcium	580°C - 900°C	[Ramachandran <i>et al.</i> , 2002]
Dolomite	750°C - 1000°C	[Ramachandran <i>et al.</i> , 2002]

- Protocole

L'appareil de thermogravimétrie utilisé est le SETSYS Evolution 16/18 de SETARAM. Après pesage et broyage au pilon, un échantillon de matériau d'environ 100 mg est introduit dans le creuset de l'appareil. Dans une première phase, un balayage à l'argon pendant 20 minutes (à 120 ml/min) permet de purger la chambre d'analyse. Ensuite, la température de la chambre est augmentée à une vitesse de 10°C/min, avec un balayage à l'argon de 5 ml/min. L'acquisition de la masse débute dès la première phase de l'essai. Les paramètres de l'essai sont résumés dans le tableau 2.4.

TAB 2.4 – Paramètres d'entrée des essais thermogravimétriques

Paramètres d'essai	Valeurs appliquées
Plage de température d'essai	20°C – 1100°C
Vitesse de chauffe	10°C/min
Nature du porte-échantillon	Creuset en alumine de 100 µl
Gaz de protection et porteur	Argon
Masse d'essai	100 à 200 mg
Traitement des données	Logiciel Setsoft

- Détermination de la composition de la pâte

À partir d'un thermogramme, nous pouvons d'abord estimer la quantité d'eau libre dans le matériau. Il n'y a pas de consensus dans la littérature sur la plage de température pour déterminer la perte de masse due au départ de l'eau libre. Certains auteurs choisissent la plage [25°C-105°C] [Metalssi, 2006], d'autres la plage [25°C-145°C] [Mounanga *et al.*, 2004] [Hamami, 2009]. Dans ce dernier cas, on considère que le départ de l'eau chimiquement liée aux hydrates, comme les C-S-H, se produit à partir de 145°C.

À partir de 600°C, on associe couramment la perte de masse jusqu'à 900°C à la décarbonatation des carbonates de calcium (CaCO_3). Sur cette même plage de température se décompose aussi la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [Drouet, 2010]. La concentration en CaCO_3 [mol/l], peut donc être déduite par la relation (2.1).

$$\text{CaCO}_3 = \frac{|\Delta m_{600^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}}| + m_{d,600^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}}}{M_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{éch.}}} \quad (2.1)$$

avec : $|\Delta m_{600^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}}|$ [mg] la perte de masse entre 600°C et 900°C ; $m_{d,600^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}}$ [mg] la dérive de l'appareil entre 600°C et 900°C ; M_{CO_2} [g/mol] la masse molaire du CO_2 ; et $V_{\text{éch.}}$ [cm^3] le volume apparent de l'échantillon déterminé par pesée hydrostatique.

Le TG d'un matériau cimentaire se caractérise aussi par une perte de masse bien marquée entre 400°C et 600°C associée à la déshydroxylation de la Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Il est donc possible d'en déduire la concentration en [mol/l] de cet hydrate (équation 2.2).

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{|\Delta m_{400^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}}| + m_{d,400^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{éch.}}} \quad (2.2)$$

avec : $|\Delta m_{400^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}}|$ [mg] la perte de masse entre 400°C et 600°C ; $m_{d,400^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}}$ [mg] la dérive de l'appareil entre 400°C et 600°C ; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ [g/mol] la masse molaire de l'eau ; et $V_{\text{éch.}}$ [cm^3] le volume apparent de l'échantillon déterminé par pesée hydrostatique.

Toutes ces plages de température sont données à titre indicatif. Plutôt que de les prendre de manière forfaitaire, on utilise souvent la courbe DTG pour repérer leurs températures extrêmes. Mauroux [Mauroux, 2011] propose même d'utiliser la dérivée seconde du signal TG pour affiner encore cette détermination.

La figure 2.6 donne un exemple de détermination de la plage de température dans le cas de la Portlandite. La perte de masse entre les températures basses et hautes est ensuite obtenue par simple soustraction. On parle de méthode « horizontale ».

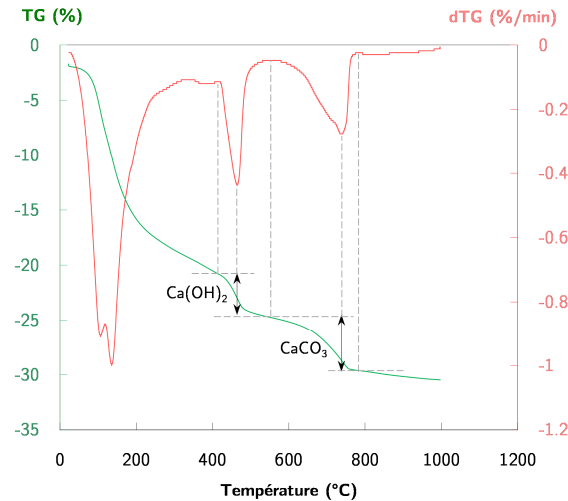


FIG 2.6 – Détermination de la plage de température associée à la déshydroxylation de la Portlandite : méthode « horizontale » (à gauche)

Sur la figure 2.6, on constate que la pente du signal TG n'est pas nulle au début de la perte de masse associée à la Portlandite. En fait, des hydrates comme les C-S-H évacuent encore de l'eau sur cette plage de température. La méthode « horizontale » surestime donc la quantité de Ca(OH)_2 dans l'échantillon. Pour éviter cela, Kocaba [Kocaba, 2009] propose d'utiliser de préférence une méthode dite « tangentielle », schématisée sur la figure 2.7, qui permet de soustraire de la perte de masse totale celle liée aux autres hydrates sur la plage de température considérée. L'auteur montre que la différence entre méthode « horizontale » et méthode « tangentielle » est loin d'être négligeable. Nous comparerons ces deux méthodes, dans le paragraphe 3.2.1.1, sur la base de nos résultats.

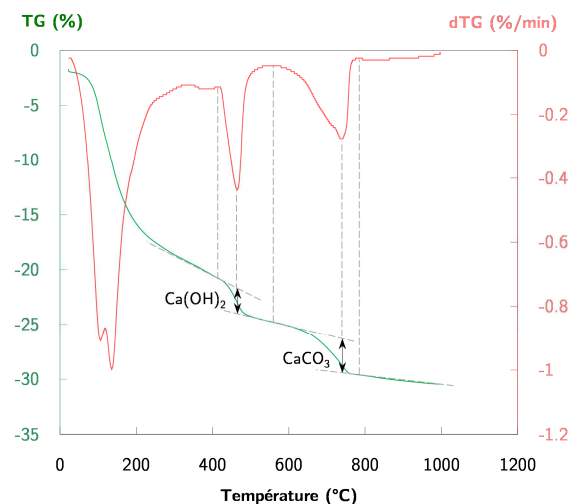


FIG 2.7 – Détermination de la plage de température associée à la déshydroxylation de la Portlandite : « méthode tangentielle ».

- Détermination du degré d'hydratation connaissant la quantité d'eau liée

Le degré d'hydratation d'un liant hydraulique est défini classiquement comme le rapport entre la quantité de liant hydraté et la quantité de liant initial. Si on suppose que le ratio massique entre l'eau liée et le liant hydraté (noté ci-après W) est constant, on peut aussi obtenir le degré d'hydratation comme suit :

$$\alpha = \frac{m_{el}(t)}{m_{el}(\infty)} \quad (2.3)$$

avec : $m_{el}(t)$ [mg] la masse d'eau liée à l'instant t ; et $m_{el}(\infty)$ [mg] la masse d'eau nécessaire à une hydratation complète.

La masse $m_{el}(t)$ est déduite d'une ATG :

$$m_{el}(t) = |\Delta m_{145^{\circ}\text{C} \rightarrow 1100^{\circ}\text{C}}(t)| - |\Delta m_{600^{\circ}\text{C} \rightarrow 800^{\circ}\text{C}}(t)| + m_{d,145^{\circ}\text{C} \rightarrow 1100^{\circ}\text{C}}(t) - m_{\text{liant}} \cdot \text{PaF} \quad (2.4)$$

avec : $|\Delta m_{145^{\circ}\text{C} \rightarrow 1100^{\circ}\text{C}}(t)|$ [mg] la perte de masse entre 145°C et 1000°C ; $|\Delta m_{600^{\circ}\text{C} \rightarrow 800^{\circ}\text{C}}(t)|$ [mg] la perte de masse entre 600°C et 800°C ; $m_{d,145^{\circ}\text{C} \rightarrow 1100^{\circ}\text{C}}(t)$ [mg] la dérive de l'appareil entre 600°C et 800°C ; m_{liant} [mg] la masse de liant ; et PaF [-] la perte au feu.

Pour ce calcul, nous avons supposé que la température frontière séparant l'eau libre de l'eau liée est égale à 145°C. Le choix de cette température peut être critiqué au regard de la plage de décomposition de C-S-H. Il est probable que nous comptons dans la part d'eau libre de l'eau liée. Les résultats de degré d'hydratation seront fortement influencés par le choix de cette température frontière.

Dans le cas de nos pâtes, $m_{el}(\infty)$, la masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète du liant, s'écrit de la manière suivante :

$$m_{el}(\infty) = W_c \times m_{\text{ciment}} + W_l \times m_{\text{laitier}} \quad (2.5)$$

W_c est la masse d'eau nécessaire à une hydratation complète du ciment, ramenée à la masse de ciment anhydre. C'est la somme des quantités d'eau nécessaire à l'hydratation des différents constituants déterminés sur la base de la composition chimique du ciment anhydre proposé par [Bogue, 1952]. Le tableau 2.5 donne la proportion W_c calculée dans le cas de notre ciment CEM I.

TAB 2.5 – Quantité d'eau nécessaire pour l'hydratation complète de 1 g de ciment CEM I (Wc)

Composants	Masse molaire [g/mol]	Teneur massique de Bogue [%]	Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète de chaque composant en g	
			Par gramme de composant	Par gramme de ciment anhydre
C ₃ S	228,3	65,15	0,24	0,15
C ₂ S	172,22	11,44	0,21	0,02
C ₃ A	270,18	7,36	0,40	0,03
C ₄ AF	485,96	8,22	0,37	0,03
			W _{el,c} (∞)	0,23

De la même manière, W_I est le ratio entre la masse d'eau nécessaire pour hydrater totalement le laitier et la masse de laitier anhydre. Selon les travaux de [Chen, 2007], W_I est quasiment très proche de W_I . Nous retenons la valeur de 0,23.

Enfin, les masses de ciment et de laitier dans l'échantillon sont calculées avec les équations suivantes :

$$m_{\text{ciment}} = \frac{m_{\text{éch}}}{\left(1 + \frac{E}{C} + \frac{A}{C}\right)(1 + \text{PaF})} \quad (2.6)$$

$$m_{\text{laitier}} = \frac{A}{C} m_{\text{ciment}} \quad (2.7)$$

avec : m_{ciment} [mg] la masse de ciment ; $m_{\text{éch}}$ [mg] la masse de l'échantillon ; E/C [-] le rapport eau sur ciment ; A/C [-] le rapport addition sur ciment ; PaF [-] la perte au feu ; m_{laitier} [mg] la masse de laitier.

- Détermination du degré d'hydratation connaissant la teneur en Portlandite

La connaissance de la masse d'eau liée n'est pas le seul moyen d'accéder au degré d'hydratation. Étant donnée la difficulté de définir une frontière claire entre eau libre et eau liée, une alternative est de passer par la Portlandite dont le pic est facilement identifiable sur la courbe DTG. De précédents travaux ont montré que la Portlandite pour un ciment complètement hydraté représente environ 30% de sa masse [Papadakis, 2000]. Nous pouvons donc écrire la relation 2.8:

$$\alpha_{\text{CH}} = \frac{m_{\text{CH}}}{0,3 m_{\text{ciment}}} \quad (2.8)$$

avec : m_{CH} [mg] la masse de Portlandite contenu dans l'échantillon ; m_{ciment} [mg] la masse de ciment.

Il n'est pas possible d'utiliser cette définition du degré d'hydratation dans le cas des pâtes contenant du laitier dans la mesure où celui-ci consomme la Portlandite.

2.3.1.2 Analyse au Microscope Électronique à Balayage (MEB)

La détermination du degré d'hydratation a également été faite par analyse d'images obtenues par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) [Delmi *et al.*, 2006 ; Mouret *et al.*, 2001]. L'appareil utilisé (QUANTA 200 FEI/Philips) est à effet de champ (ESM/FEG), avec une tension de 20 kV et un grossissement maximum de 1000X.

- **Préparation des échantillons**

Des échantillons de pâte de forme circulaire ($\phi 30 \times 5$ mm) ont été polis avec une taille décroissante de papier abrasif de carbure de silicium SiC (500, 1200, 2500 et 4000) sous éthanol pour éviter toute hydratation supplémentaire.

- **Protocole d'analyse des images MEB**

Les images ont été obtenues sur les sections polies en mode « électrons rétrodiffusés » à un grossissement de 150X. Elles sont définies en 256 niveaux de gris. L'intensité du niveau de gris augmente de manière linéaire avec le nombre atomique moyen.

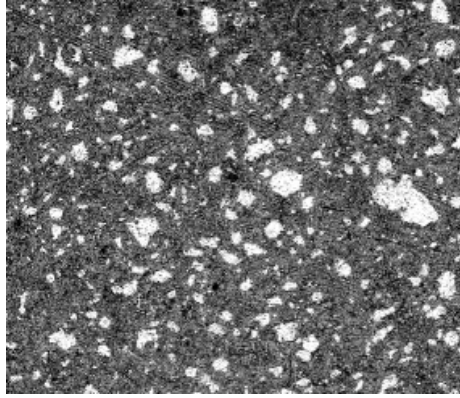
Une analyse d'images nous sert à quantifier la proportion de phase anhydre résiduelle contenue dans les pâtes. La figure 2.8 donne un exemple de traitement d'image. Le ciment anhydre apparaît clairement : les phases anhydres, les plus denses, sont en blanc tandis que la porosité apparaît en noir. Les phases intermédiaires (hydrates) apparaissent en différentes nuances de gris [0-255].

Le traitement des images a été réalisé à l'aide d'un code de calcul en Python, développé par Jérôme Lux, chercheur au LaSIE [Lux, 2005]. L'algorithme comprend les étapes suivantes (annexe B) :

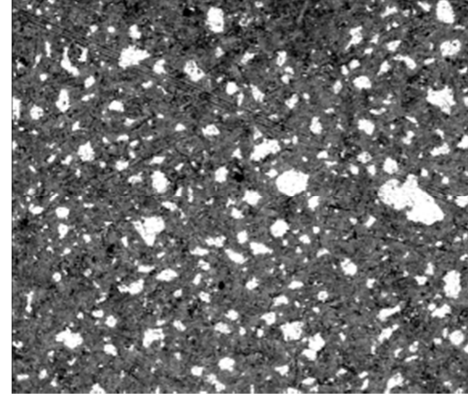
- Filtrage médian pour éliminer les bruits de l'image origine (figures 2.8a et 2.8b).
- Seuillage dans le but d'obtenir une image binaire correspondant à la phase anhydre (figure 2.8c).
- Suppression des particules de petite taille puis fermeture de « trous » dans la phase anhydre (figure 2.8d).

Le seuillage est fait avec différents outils, comme un seuillage simple en se fixant une plage de niveaux de gris (par exemple entre 200 et 255 pour la phase anhydre), complété ou non par des opérations de reconstruction des surfaces (dilatation ou érosion). C'est l'opération qui peut comporter le plus de subjectivité car il s'agit d'apprécier les limites des anhydres.

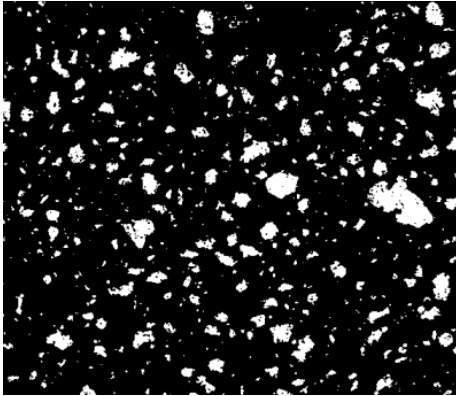
Suite à l'utilisation des différents outils de seuillage/reconstruction disponibles dans le code, nous avons estimé que l'erreur commise sur la surface des anhydres est au final assez faible et n'engendre pas plus de 1% d'erreur sur le degré d'hydratation calculé pour une image.



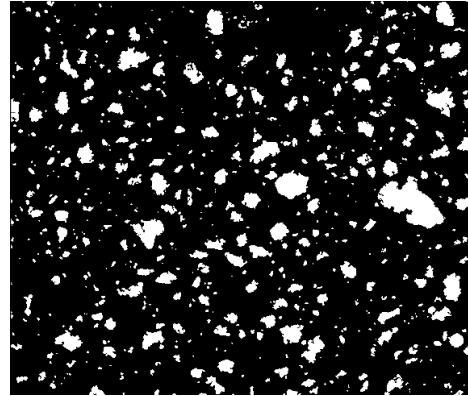
(a) Image initiale



(b) Image après filtrage médian



(c) Image binaire après seuillage (en blanc la phase anhydre)



(d) Image binaire après seuillage (en blanc la phase anhydre) et reconstruction

FIG. 2.8 – Exemple de traitement d'image MEB pour la détermination de la surface de ciment anhydre (pâte C4).

Connaissant la surface de la phase anhydre (S_c) et la surface des vides correspondant au niveau de gris 0 (S_v), on calcule ensuite la fraction surfacique de liant (p_c) dans la phase hors vides (c'est-à-dire ($S_{\text{total}} - S_v$) où S_{total} est la surface de l'image) :

$$p_c = \frac{S_c}{(S_{\text{total}} - S_v)} \quad (2.9)$$

Afin de quantifier la fraction volumique de liant anhydre dans la pâte, on suppose que les fractions surfaciques obtenues à partir du traitement d'image sont équivalentes à des fractions volumiques. C'est bien sûr l'hypothèse la plus forte de la méthode.

Le degré d'hydratation est enfin calculé de la manière suivante, selon sa définition « classique » :

$$\alpha = \frac{p_{c0} - p_c}{p_{c0}} \quad (2.10)$$

avec : p_{c0} la fraction initiale de liant anhydre dans l'image. La différence $(p_{c0} - p_c)$ correspond donc à la fraction de liant hydraté. p_{c0} se déduit de la composition de la pâte :

$$p_{c0} = \frac{S_{\text{total}} - S_v}{1 + \frac{\rho_c E}{\rho_E C} + \frac{\rho_c A}{\rho_A C}} \quad (2.11)$$

2.3.2 Porosité accessible à l'eau

La porosité représente la fraction volumique de vides accessibles à l'eau d'un matériau poreux. C'est un indicateur de durabilité des matériaux cimentaires car cette porosité ouverte et connectée influence directement leurs propriétés de transfert.

La porosité a été déterminée selon la norme [NF P 18-459, 2010]. Dans ce protocole, les éprouvettes sont d'abord saturées en eau sous vide pendant 48 heures (à la pression de vapeur saturante à 20°C, c'est-à-dire 25 mbars). Elles subissent ensuite une pesée hydrostatique qui sert à déterminer leur volume. Enfin, elles sont séchées en étuve à 105°C jusqu'à ce que la variation de masse relative entre deux pesées espacées de 24 heures ne dépasse pas 0,05%. La figure 2.9 présente le dispositif utilisé pour la mesure.

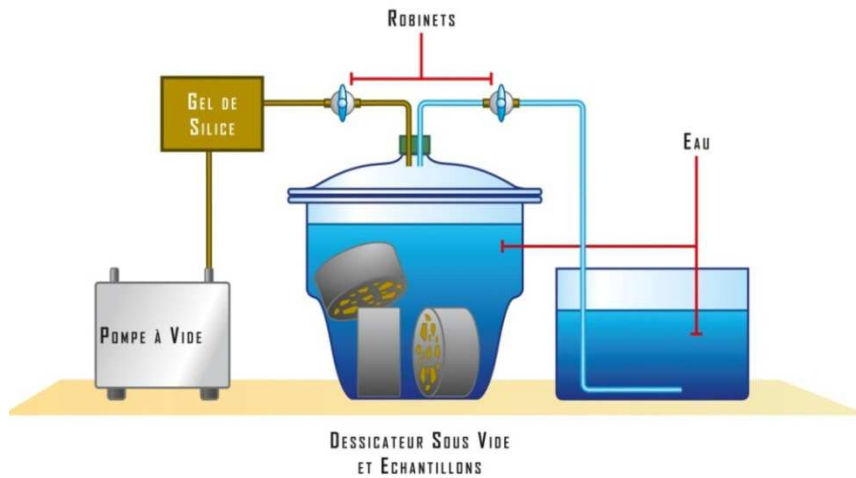


FIG. 2.9 – Dispositif de mesure la porosité accessible à l'eau [D'Aloia-Schwartzentruber & Torrenti, 2014]

La porosité accessible à l'eau est déterminée avec l'équation (2.12).

$$\phi = \frac{m_{\text{éch.sat.}} - m_{\text{éch.sec.}}}{\rho_{\text{eau}} V_{\text{éch.}}} \times 100 \quad (2.12)$$

avec : $m_{\text{éch.sat.}}$ [g] la masse de l'échantillon obtenue après saturation sous vide ; $m_{\text{éch.sec.}}$ [g] la masse de l'échantillon obtenue après un séchage à 105°C ; ρ_{eau} [g/cm³] la masse volumique de l'eau ; $V_{\text{éch.}}$ [cm³] le volume apparent de l'échantillon déterminé par pesée hydrostatique.

La porosité a été déterminée sur trois échantillons prismatiques de dimensions 40 mm × 40 mm × 10 mm pour les pâtes C3, C4 et L3 et trois échantillons cylindriques de 30 mm de diamètre et 10 mm de hauteur pour les pâtes C5 et L5.

2.3.3 Porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure consiste à injecter, dans un échantillon de matériau préalablement séché, du mercure sous pression. Comme le mercure est un liquide non mouillant, la pression d'injection (P_{inj} en [MPa]) est proportionnelle au diamètre des pores (D en [μm]), selon la loi de Laplace (équation 2.13).

$$D = \frac{4\gamma \cos \varphi}{P_{inj}} \quad (2.13)$$

avec : γ la tension superficielle (0,00485 N/cm) et φ est l'angle de mouillage (130°).

Cette méthode permet de déterminer la porosité globale du matériau. Cette dernière est néanmoins sous-estimée car le mercure ne peut pas mouiller l'ensemble de la porosité (le porosimètre a nécessairement une pression de fonctionnement maximale).

La porosimétrie par injection de mercure est surtout intéressante pour connaître la distribution de la taille des pores supérieurs à 2 nm. Moyennant une représentation simplifiée, on considère que la structure poreuse est un réseau de pores cylindriques. Le résultat d'un essai fournit pour chaque pression d'injection, donc pour un diamètre de pore (équation 2.13), un volume de mercure injecté, donc un volume de pore. Il est possible, au final, de tracer une courbe donnant pour un diamètre donné le volume occupé par les pores de ce diamètre. La figure 2.10 donne un exemple de distribution poreuse pour 3 pâtes de ciment.

Il existe un certain nombre de critiques possibles de cette méthode de caractérisation [Diamond, 2000]. En dehors de la représentation schématique de la microstructure sous la forme d'un réseau de pores cylindriques, le principal défaut réside dans le fait que les diamètres de pores sont en fait les diamètres d'entrée des pores. La distribution poreuse est donc une modélisation de la structure poreuse réelle.

La porosimétrie est cependant une méthode très courante d'analyse, très utile pour la comparaison de différents matériaux. Certains modèles de perméabilité des matériaux cimentaires sont aussi basés sur les distributions poreuses issues d'injection de mercure, e.g. [Aït-Mokhtar *et al.*, 2002].

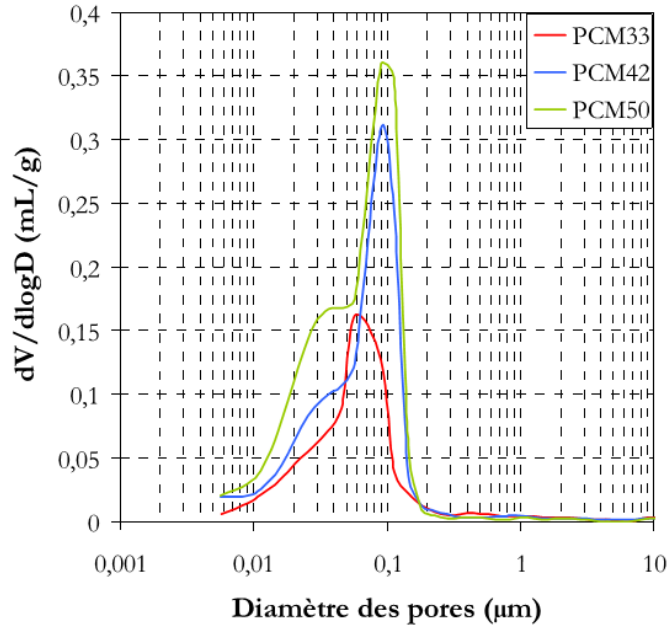


FIG. 2.10 – Distributions poreuses obtenues par injection de mercure pour 3 pâtes de E/C 0,3, 0,4 et 0,5 [Hamami, 2009]

2.3.4 Isothermes de désorption de vapeur d'eau

- Définition

L'isotherme de désorption de vapeur d'eau est la fonction qui relie l'humidité relative ambiante à la teneur en eau d'un matériau en équilibre hydrique avec cet environnement. La teneur en eau à l'équilibre est obtenue en partant d'un état de saturation en eau complet par séchage du matériau (désorption). L'isotherme de sorption de vapeur d'eau s'obtient à l'inverse en humidifiant progressivement un matériau poreux initialement sec.

L'isotherme de désorption est une donnée nécessaire à la modélisation de phénomènes comme le séchage. Elle donne aussi une information sur la structure poreuse du matériau. À l'instar de la porosimétrie de mercure, on peut en effet déduire de l'isotherme une distribution de la taille des pores. La relation de Kelvin Laplace (équation 2.14) donne le diamètre des pores mouillés par l'eau interstitielle (D) en fonction de l'humidité relative (HR).

$$D = - \frac{4 \gamma_{H_2O} M_{H_2O}}{R T \rho_{H_2O} \ln(HR)} \quad (2.14)$$

avec : γ_{H_2O} [N/m] la tension superficielle entre l'eau et la paroi du pore ; M_{H_2O} [g/mol] la masse molaire de l'eau ; R [J/mol/K] la constante des gaz parfaits ; T [K] la température ; ρ_{H_2O} [g/cm³] la masse volumique de l'eau ; HR [-] l'humidité relative.

Il existe une classification des isothermes de sorption/désorption proposée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), reproduite sur la figure 2.11. Les

matériaux cimentaires présentent généralement une isotherme de type II ou de type IV (avec une hystérésis entre sorption et désorption observée pour les HR entre 50% et 100%).

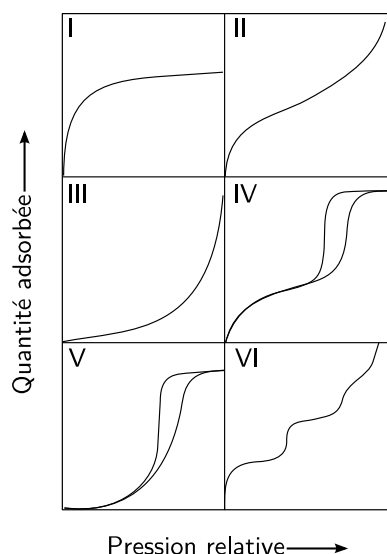


FIG. 2.11 – Classification donnée par l'IUPAC des isothermes de sorption/désorption

- **Protocole**

Dans nos travaux, les isothermes de désorption, des pâtes C3, C4 et L3 uniquement, ont été déterminées à l'aide de la méthode dite des solutions salines [Baroghel-Bouny, 2007]. Des échantillons de pâtes sont placés dans des dessiccateurs dans lesquels l'humidité relative (HR) est imposée par des solutions saturées par divers sels. Le tableau 2.6 donne les sels utilisés pour réguler nos six différentes ambiances.

TAB 2.6 – Solutions salines utilisées pour les isothermes de désorption

Sels	Composition	Humidité relative [%]
Chlorure de Lithium	LiCl	12
Chlorure de Magnésium	MgCl ₂	33
Nitrate de Magnésium	Mg(NO ₃) ₂	53,5
Nitrate d'Ammonium	NH ₄ NO ₃	65
Chlorure de Sodium	NaCl	75,5
Chlorure de Baryum	BaCl ₂ .2H ₂ O	90,5

Les résultats de profondeur de carbonatation mesurés à la phénolphthaléine lors d'une précédente campagne expérimentale, sur les formulations sus mentionnées, ont montré systématiquement des valeurs plus élevées sur l'arase supérieure. Des mesures de profils de porosité et de densité saturée effectuées ultérieurement ont confirmé une stratification sur les formulations C3, C4 et L3 malgré leur faible rapport eau sur liant. Pour limiter les effets de cette variation de densité, les sept premiers et derniers millimètres ont été supprimés. Les lamelles (40 mm × 10 mm × 2-3

mm) utilisées pour la détermination des isothermes de désorption sont découpées à la scie circulaire sous eau dans la partie centrale des échantillons (40 mm × 25 mm × 10 mm).

Les états d'équilibre des échantillons sont déterminés en parallèle à travers un suivi de masse temporel pour les différentes HR. Afin d'éviter la carbonatation des échantillons lors du séchage, de la chaux sodée en granules est rajoutée dans chaque dessiccateur.

Un échantillon est considéré en équilibre avec son ambiance de stockage s'il respecte le critère d'équilibre défini par l'équation 2.15 [Vu, 2009].

$$\left(\frac{m_{t+\Delta t} - m_t}{m_t} \right) \left(\frac{30}{\Delta t} \right) < 0,1\% \quad (2.15)$$

avec : $m_{t+\Delta t}$ [mg] la masse de l'échantillon à l'instant $t + \Delta t$; m_t [mg] la masse de l'échantillon à l'instant t ; Δt l'intervalle de temps entre deux pesées en [jours].

La perte de masse à l'équilibre permet de calculer la teneur en eau de l'échantillon (éq. 2.16). La masse « sèche » est obtenue après un étuvage à 105°C. Le critère d'arrêt adopté est une variation relative de la masse de l'échantillon inférieure à 0,05% entre deux pesées espacées de 24 h.

$$w = \frac{m_{\text{éch.sat}} - m_{\text{équ.HR}}}{m_{\text{éch.sec}}} \quad (2.16)$$

avec : $m_{\text{éch.sat}}$ [mg] la masse de l'échantillon de pâte de ciment saturée en eau sous vide ; $m_{\text{équ.HR}}$ [mg] la masse de l'échantillon de la pâte de ciment à l'équilibre avec l'humidité relative considérée ; $m_{\text{éch.sec}}$ [mg] la masse de l'échantillon sec après étuvage à 105°C.

Le degré de saturation en eau est déterminé avec l'équation 2.17.

$$S = \frac{m_{\text{équ.HR}} - m_{\text{éch.sec}}}{m_{\text{éch.sat}} - m_{\text{éch.sec}}} \quad (2.17)$$

2.3.5 Perméabilité à l'air

- Définition

La perméabilité au gaz d'un matériau poreux est la propriété faisant le lien entre la vitesse d'écoulement du gaz au sein de la porosité et le gradient de pression auquel est soumis le matériau. Dans le cas d'un écoulement unidimensionnel, la perméabilité est définie par la loi de Darcy comme suit :

$$V = \frac{-k_{\text{int}}}{\mu} \frac{dP}{dx} \quad (2.18)$$

avec : V [m/s] la vitesse du gaz (débit de gaz ramené à la section perpendiculaire à l'écoulement) ; k_{int} [m²] la perméabilité intrinsèque du matériau ; μ [Pa·s] la viscosité du gaz ; dP/dx le gradient de pression suivant x .

La loi de Darcy a été établie dans le cas d'un écoulement laminaire pour lequel la vitesse du gaz est nulle à la paroi des pores. Dans le cas d'un gaz, la vitesse à la paroi est en réalité non nulle à cause d'un phénomène de glissement qui est d'autant plus important que la pression est faible. Ce phénomène a été modélisé par Klinkenberg qui propose la relation suivante entre la perméabilité intrinsèque du matériau (pour une pression infinie et donc une vitesse nulle à la paroi) et la perméabilité apparente (k_a) :

$$k_a = k_{\text{int}} \beta \frac{1}{P_m} + k_{\text{int}} \quad (2.19)$$

avec : k_a [m²] la perméabilité apparente ; k_{int} [m²] la perméabilité intrinsèque du matériau ; β [Pa] le facteur de glissement ; P_m [Pa] la pression moyenne dans l'échantillon traversé par le gaz (moyenne de la pression en amont et de la pression en aval).

- **Protocole**

Pour mesurer la perméabilité au gaz, nous avons utilisé un dispositif conçu à l'origine à l'Université de Bordeaux par Wahbi Jomaa et la société Thermicar [Thermicar, 2005], et exploité depuis au LaSIE [Hamami, 2009 ; Hamami *et al.*, 2012]. Ce perméamètre a fait l'objet d'une étude comparative avec le perméamètre Cembureau du GeM et la cellule Hassler du CEA [Turcry *et al.*, 2012]. Le gaz utilisé est de l'air comprimé préalablement filtré et séché. Le dispositif est schématisé sur la figure 2.12.

La mesure est faite sur des échantillons cylindriques obtenus par sciage et carottage (diamètre 30 mm et épaisseur 10 mm). Pour obtenir un écoulement axial durant la mesure, la périphérie de l'échantillon est étanchéifiée à l'aide d'une résine. Dans le perméamètre, l'échantillon est placé entre deux chambres, « amont » et « aval ». L'essai se déroule en deux phases.

- **Phase 1** : La pression en amont est augmentée jusqu'à une valeur donnée entre 110 et 400 kPa (P_H). En aval, la pression est amenée, grâce à un venturi, à une valeur de l'ordre de 8 kPa (P_B). Lorsque les pressions en amont et aval sont suffisamment stabilisées, on suppose que le régime permanent est atteint et la seconde phase commence.
- **Phase 2** : La pression en amont est maintenue constante alors qu'on mesure l'évolution de la pression en aval qui augmente à cause du débit d'air sortant de l'échantillon (figure 2.12). Cette pression évolue linéairement parce que le gradient de pression est très élevé.

La mesure s'arrête au bout de 80 secondes ou quand P_B atteint 35 kPa. Cette limite a été choisie parce que la méthode suppose un fort gradient entre amont et aval, quasi-constant.

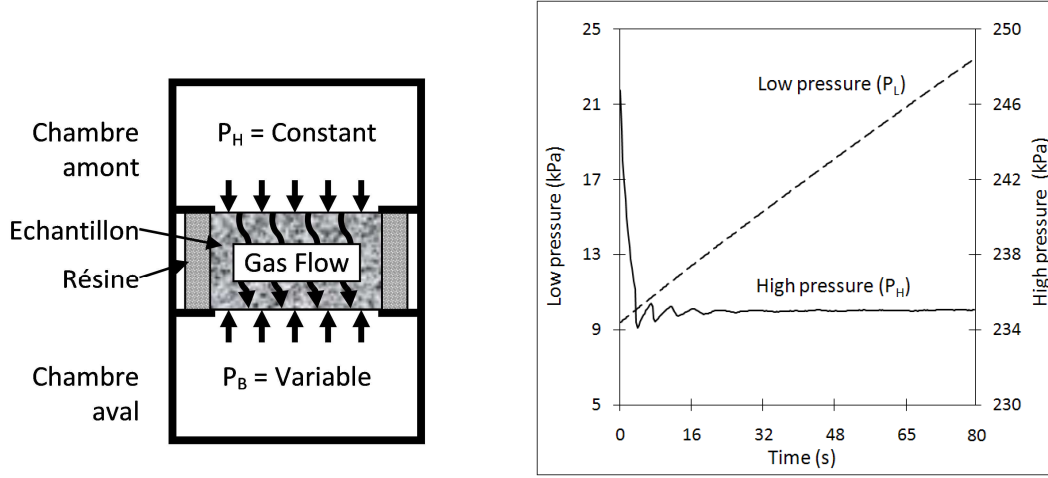


FIG. 2.12 – Représentation schématique du dispositif de mesure de la perméabilité (à gauche) et évolution des pressions pendant la phase 2 (à droite) [Hamami et al., 2012]

La mesure de la variation de pression P_B dans la chambre en aval de volume V_B nous renseigne sur le débit massique de gaz Q_m en sortie d'échantillon, qui s'écrit en supposant le gaz parfait suivant l'équation 2.20.

$$Q_m = \frac{M}{R T} V_B \frac{dP_B}{dt} \quad (2.20)$$

En régime permanent, le débit massique s'écrit également en fonction de la perméabilité apparente k_a , de la viscosité de fluide μ , de la section S et de l'épaisseur L du disque, et des pressions en amont P_H et en aval P_B :

$$Q_m = \frac{k_a}{2\mu} \frac{M}{R T} \frac{S}{L} (P_H^2 - P_B^2) \quad (2.21)$$

Dans l'équation 2.21, P_B est prise égale à la pression à la fin de la phase 2.

La perméabilité apparente (k_a) est obtenue en combinant les équations 2.20 et 2.21 :

$$k_a = \frac{2\mu L}{(P_H^2 - P_B^2) S} V_B \frac{dP_b}{dt} \quad (2.22)$$

En appliquant l'approche de Klinkenberg, on renouvelle l'essai successivement pour d'autres pressions moyennes P_m (en pratique d'autres pressions P_H en amont) et on détermine enfin la perméabilité intrinsèque k_{int} (équation 2.19) (figure 2.13).

Lors de notre campagne expérimentale, 3 disques par composition ont été testés pour chacun trois pressions en amont (130, 160 et 180 kPa).

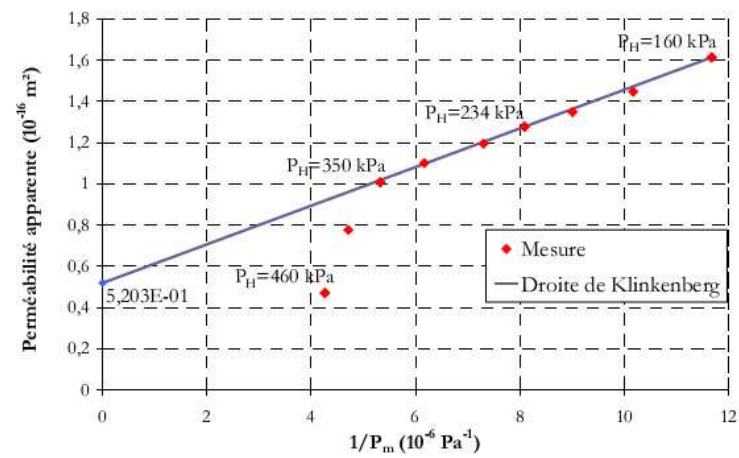


FIG. 2.13 – Évolution de la perméabilité apparente en fonction de la pression moyenne [Hamami, 2009]

2.4 Conclusion

Ce chapitre, dédié à la présentation des matériaux étudiés et des protocoles de caractérisation, pose les bases de notre programme expérimental.

Nous avons fait le choix de travailler sur des pâtes au ciment Portland et au laitier moulu de haut fourneau, de faibles rapports E/L (0,3 - 0,4) et de grande maturité. Pour agrandir le champ de l'étude du coefficient de diffusion du CO_2 (chapitre 5), ces compositions ont été complétées par des pâtes d'un rapport E/L plus élevé (0,5).

Le chapitre suivant présente les résultats obtenus à l'issu des différents essais.

Chapitre 3

Caractérisation des matériaux non carbonatés

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la campagne expérimentale de caractérisation des pâtes étudiées.

Nous nous intéressons d'abord à l'hydratation des liants, avec la détermination d'un degré d'hydratation et des concentrations des principaux hydrates que sont la Portlandite et les C-S-H. Ensuite, nous nous concentrons sur les propriétés de la structure poreuse (porosité accessible à l'eau, distribution porale, isotherme de désorption de vapeur d'eau). La perméabilité au gaz fait l'objet de la dernière section.

Tout au long du chapitre, nous nous attachons aussi à analyser les méthodes de détermination et à étudier les corrélations entre les différentes propriétés mesurées.

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Hydratation

3.2.1.1 Degré d'hydratation : comparaison des méthodes de détermination

Les degrés d'hydratation (α) ont été déterminés pour les pâtes C3, C4 et L3 à l'âge d'environ 2 ans et pour les pâtes C5 et L5 à l'âge de 2 mois. Les différentes méthodes décrites à la section 2.4.1.1 ont été utilisées pour les calculs dont la figure 3.1 présente les résultats.

Même si l'ATG est une méthode « classique » d'investigation des pâtes de ciment, nos résultats montrent que son exploitation pour la détermination du degré d'hydratation soulève quelques interrogations.

- On observe d'emblée que les degrés d'hydratation obtenus avec la méthode « ATG CH Tan » sont largement inférieurs aux degrés des autres méthodes. Kocaba [Kocaba, 2009] avait déjà montré de telles différences entre les teneurs en Portlandite déterminées avec la méthode tangentielle et la méthode horizontale (figure 3.2).
- Les méthodes horizontales, « ATG H Hz » et « ATG CH Hz », donnent parfois des valeurs erronées car supérieures à 1 (notamment pour les pâtes aux plus forts E/L). Les degrés d'hydratation sont calculés en considérant une masse de ciment dans l'échantillon théorique, calculée avec la composition (E/C ou E/L). Il est probable que la masse de ciment ainsi obtenue soit sous-estimée car, durant la préparation de l'échantillon par un broyage au pilon, la poudre obtenue peut sécher. La poudre passée en ATG possède donc une teneur en eau plus faible que la pâte initiale.

Certains auteurs préconisent de faire le calcul du degré d'hydratation avec une teneur en liant mesurée. Par exemple, [Villain *et al.*, 2007] déterminent la teneur en ciment des échantillons par analyse chimique (ICP-AES).

- Le biais de la méthode « ATG H Hz » provient aussi de la limite de température (145°C) choisie forfaitairement pour définir eau libre et eau liée. Certains auteurs proposent de sécher les échantillons au préalable de l'ATG de manière à éliminer toute l'eau libre (sans endommager les C-S-H). Par exemple, Drouet [Drouet, 2010] sèche sous flux d'azote pendant 3 jours ses échantillons.

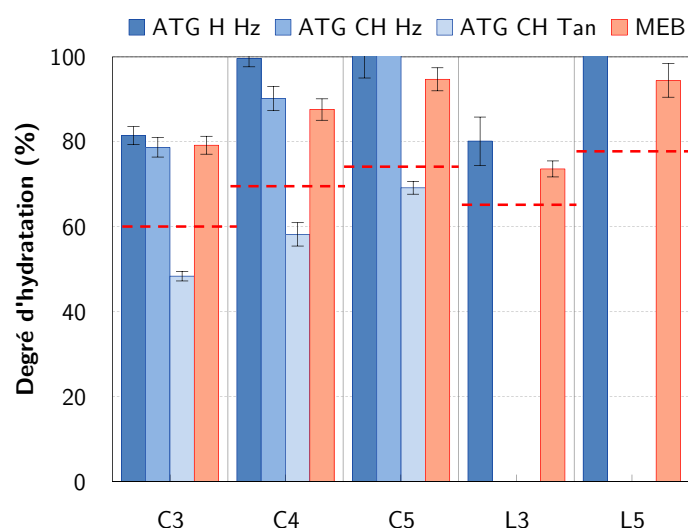


FIG 3.1 – Degrés d'hydratation des pâtes de ciment déterminés avec différentes méthodes : « ATG H Hz » : calcul avec l'eau liée déterminée par ATG avec la méthode horizontale ; « ATG CH Hz » et « ATG CH Tan » : calcul avec la teneur en Portlandite déterminée par ATG et la méthode horizontale ou la méthode tangentielle ; « MEB » : résultats d'analyse d'images. Les traits en pointillés rouges indiquent les degrés d'hydratation ultimes calculés avec un modèle empirique de la littérature.

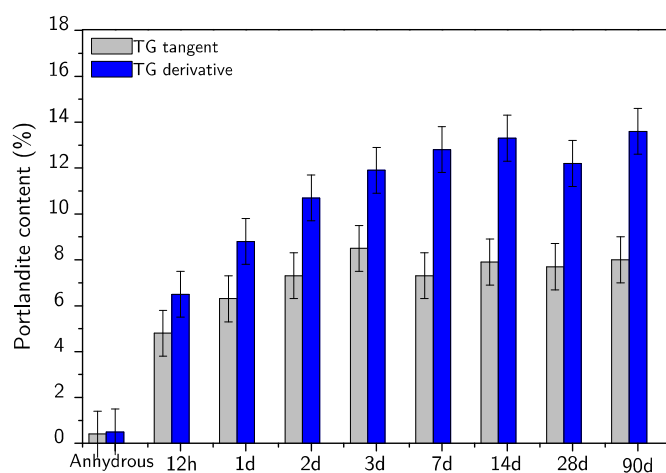


FIG 3.2 – Teneurs en Portlandite d'une pâte de ciment déterminés par ATG avec la méthode tangentielle « TGtangent » et la méthode horizontale « TGderivative » [Kocaba, 2009]

Sur la figure 3.2 ont été tracés également les degrés d'hydratation obtenus par imagerie MEB. Ces derniers semblent plus en accord avec les résultats obtenus avec la méthode horizontale de l'ATG, dans le cas des pâtes C3, C4 et L3.

Tous ces résultats sont comparés à des modèles empiriques de degré d'hydratation ultime α_u de la littérature (traits en pointillés sur la figure 3.2). α_u est le degré d'hydratation maximal que peut atteindre le liant pour un rapport E/L donné. Le modèle est celui proposé par (Mills, 1966) :

$$\alpha_u = \frac{1,031 \cdot E/L}{0,194 + E/L} \quad (3.1)$$

Dans l'ensemble, les degrés ultimes ainsi calculés sont assez éloignés des valeurs déduites des expérimentations. Notons que les modèles empiriques ont été construits sur des degrés d'hydratation mesurés avec une autre technique, la calorimétrie semi-adiabatique. De plus, les pâtes C3, C4 et L3 n'ont pas été conservées en conditions endogènes mais immergées dans de l'eau pendant presque deux ans. Même si ce sont des pâtes compactes ayant de faibles E/L, on peut penser qu'un apport d'eau extérieur a pu se produire pendant la conservation à cause de la contraction de Le Chatelier. Le degré d'hydratation de nos pâtes s'en trouve sans doute augmenté.

Au final, même si les degrés d'hydratation que nous avons obtenus avec différentes méthodes restent discutables, ce sont des paramètres intéressants pour la comparaison des pâtes. En effet, quelle que soit la méthode, on retrouve l'influence du rapport E/L habituellement observée et prévue par les modèles, e.g. (Mills, 1966) : le degré d'hydratation des liants augmente avec la teneur en eau initiale des pâtes. En outre, bien que les pâtes C3, C4 et L3 soient plus âgées que les pâtes C5 et L5, ces dernières ont une hydratation plus avancée.

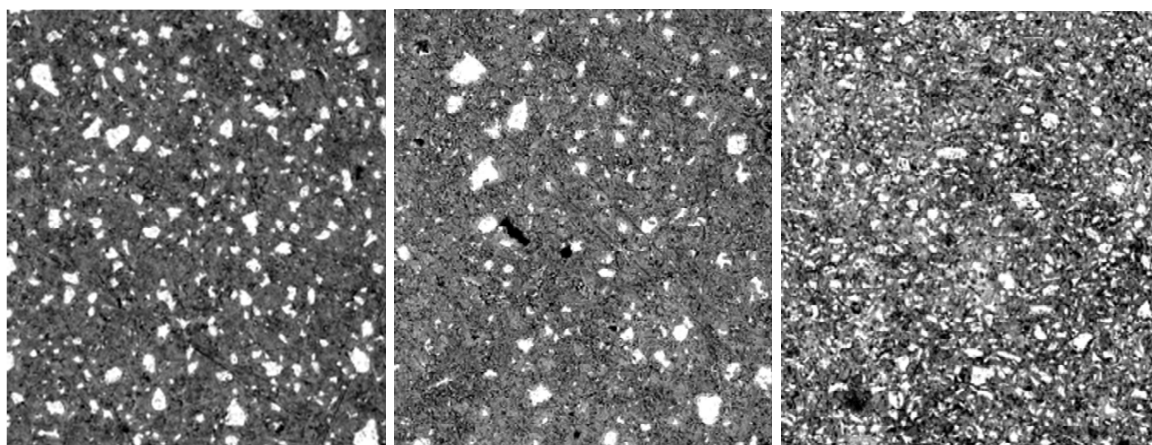


FIG 3.3 – Images MEB des pâtes C3, C4 et L3 (de gauche à droite) après 2 ans de maturation sous eau (électrons rétrodiffusés ; grossissement 150X ; hauteur des images = 850 μ m).

La figure 3.3 montre les différences de morphologie des pâtes C3, C4 et L3 observées par MEB. On peut noter que la pâte au laitier présente des grains anhydres beaucoup plus fins que ceux des deux autres pâtes au CEM I. Les pâtes au laitier et les pâtes au CEM I présentent des degrés d'hydratation assez proches. La pâte L3 a toutefois un degré d'hydratation plus faible que la pâte C3, de même rapport volumique « eau sur liant ». C'est une tendance qui est souvent observée, même à long terme, pour les pâtes contenant un laitier, selon [Chen, 2007]. Dans le cas des pâtes C5 et L5, nos résultats ne mettent pas en évidence de différence de degré d'hydratation.

Dans la suite, nous choisissons d'utiliser les degrés d'hydratation obtenus par analyse d'images, dont le tableau 3.1 donne une synthèse.

TAB 3.1 – Degrés d'hydratation déduits de l'imagerie MEB.

Degré d'hydratation α [-]	
C3	0,79
C4	0,88
C5	0,90
L3	0,73
L5	0,95

3.2.1.2 Concentrations en $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Le tableau 3.2 donne les concentrations en Portlandite des cinq pâtes étudiées. Pour comparaison, nous donnons les valeurs obtenues avec les deux méthodes d'exploitation des résultats d'ATG (horizontale et tangentielle). La concentration en Portlandite de la pâte C4 est proche des concentrations déterminées par [Auroy, 2014] et [Drouet, 2010] sur une pâte de ciment CEM I 52,5 de même rapport E/C, respectivement 5,3 et 5,6 mol/l (par ATG et méthode horizontale).

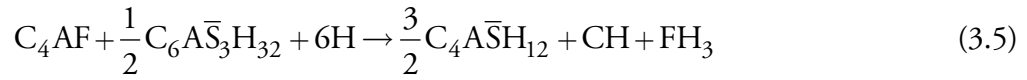
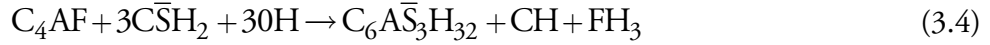
TAB 3.2 – Concentrations en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenues par ATG (méthode horizontale et tangentielle) et concentrations en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ calculée

	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [mol/l]		
	ATG Hz	ATG Tan	Calcul
C3	5,4	3,3	5,5
C4	5,4	3,5	5,9
C5	5,2	3,6	5,3
L3	1,8	0,6	-
L5	1,5	0,7	-

La concentration en Portlandite des pâtes au ciment CEM I peut aussi être estimée à partir des teneurs en anhydres (C_3S , C_2S et C_4AF), de la stœchiométrie de leur hydratation et du degré d'hydratation global (tableau 3.1).

Les équations d'hydratation considérées sont les suivantes :





On en déduit la relation suivante liée la concentration en CH et les concentrations en anhydres :

$$[CH] = \alpha \left(1,35[C_3S] + 0,35[C_2S] + [C_4AF] \right) \quad (3.6)$$

Les concentrations en C_3S , C_2S et C_4AF sont estimées comme suit :

$$[x] = \frac{\%x \cdot m_{\text{ciment}}}{M_x} \quad (3.7)$$

avec : x représente C_3S , C_2S ou C_4AF , m_{ciment} est la masse de ciment dans 1 litre de pâte ; %x est la fraction massique du constituant dans le ciment (déduit de Bogue) ; M_x est sa masse molaire.

Le résultat de ce calcul est donné dans le tableau 3.2, pour comparaison avec les résultats d'ATG. Les concentrations en $Ca(OH)_2$ calculées sont du même ordre de grandeur que celles déduites de l'ATG et la méthode horizontale. Le calcul semble donc valider cette dernière (ce qui tient, bien sûr, au fait que nous avons utilisé les degrés d'hydratation obtenus par MEB, proches de degrés obtenus avec la méthode horizontale). Signalons aussi que le résultat du calcul dépend beaucoup de la stœchiométrie choisie pour les équations d'hydratation.

3.2.1.3 Concentrations en C-S-H

Nous supposons que la stœchiométrie des C-S-H est la suivante : $C_{3,4}S_2H_3$ (soit un rapport C/S de 1,7). C'est l'expression choisie par [Olson et Jennings, 2001] dont nous utilisons, dans la suite, la méthode d'évaluation de la concentration en C-S-H.

- Détermination à partir des équations d'hydratation – cas des pâtes au CEM I

Sur les thermogrammes, le pic des C-S-H se distingue très difficilement de ceux de l'eau libre, de l'ettringite et des AF_m . Il est donc impossible de quantifier la teneur en C-S-H à partir d'une ATG. Cependant, comme nous l'avons fait précédemment pour la Portlandite, on peut chercher à estimer la teneur en C-S-H à partir des réactions d'hydratation des constituants du ciment, C_3S et C_2S et le degré d'hydratation (α).

À partir des équations d'hydratation, on déduit l'expression de la concentration en C-S-H suivante :

$$[CSH] = 0,5 \alpha \left([C_3S] + [C_2S] \right) \quad (3.8)$$

Le tableau 3.3 donne les concentrations en C-S-H ainsi calculées.

TAB 3.3 – Concentrations en C-S-H des pâtes au CEM I

	C-S-H (mol/l)
C3	2,3
C4	2,2
C5	1,9

- Détermination à partir des équations d'hydratation – cas des pâtes L3 et L5

Les réactions d'hydratation des liants composés de clinker et de laitier sont plus complexes que celles du clinker seul. Les hydrates formés ont une stoechiométrie qui évolue en cours d'hydratation. Par exemple, le rapport C/S du principal hydrate formé par le laitier, CSAH, dépend de la concentration en Ca disponible dans la solution interstitielle. Pendant l'hydratation, [Kolani *et al.*, 2012] montre, à l'aide d'un modèle, que le rapport C/S d'un liant composé de 70% de laitier et 30% de CEM I évolue entre 1,4 et 1,65.

À défaut de modèle d'hydratation, nous choisissons d'estimer la concentration en silicates de calcium hydratés des pâtes L3 et L5 à partir de la teneur en SiO₂ du laitier et du ciment. Nous négligeons pour commencer la présence de Al au sein des silicates produits par le laitier. Nous faisons ensuite l'hypothèse que le rapport du nombre de moles de C-S-H et du nombre de moles de SiO₂ du laitier est égal à 0,5 (stoechiométrie : C_xS₂H_y). Pour le ciment des pâtes C3 et C5, nous supposons également que 1 mole de SiO₂ produit 0,5 mole de C-S-H⁴. Le nombre total de C-S-H ainsi obtenu est corrigé du degré d'hydratation (tableau 3.3), car ce paramètre nous donne une information globale sur l'hydratation. Le tableau 3.4 récapitule le calcul.

TAB 3.4 – Concentrations en SiO₂ et C-S-H des pâtes au laitier (mol/l)

	Ciment		Laitier		Total $\alpha = 1$	Total $\alpha < 1$
	SiO ₂	C-S-H	SiO ₂	C-S-H	C-S-H	C-S-H
L3	1,3	0,6	6,3	3,2	3,8	2,8
L5	1,0	0,5	4,8	2,4	2,9	2,7

- Détermination à partir des isothermes de désorption – cas des pâtes C3, C4, L3

Olson et Jennings [Olson et Jennings, 2001] ont proposé une méthode d'estimation de la teneur en C-S-H connaissant l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau de la pâte. Les auteurs supposent que la teneur en eau mesurée à l'équilibre à une humidité relative de 20% à 20°C correspond à la

⁴ Le calcul de la concentration en CSH à partir de la concentration en SiO₂ du ciment CEM I donne un résultat quasiment équivalent au calcul effectué à partir de la composition de Bogue et des réactions d'hydratation du C₃S et du C₂S.

quantité d'eau maximale que peuvent adsorber les C-S-H. Ils évaluent à 0,1 g la masse d'eau adsorbée à la surface de 1 g de C-S-H. Cette méthode a été validée à la fois pour des ciments Portland mais aussi pour des ciments composés, donc pour différentes stœchiométrie de C-S-H [Auroy, 2014 ; Drouet, 2010].

Dans nos travaux, nous avons déterminé les isothermes de désorption de vapeur d'eau des pâtes C3, C4 et L3 (présentées dans la section 2.4.4). Pour utiliser la méthode de [Olson et Jennings, 2001], nous faisons l'hypothèse que l'isotherme d'adsorption est confondue avec celle de désorption. Cependant, d'après les résultats de [Baroghel-Bouny, 2007], même pour les faibles humidités relatives, la différence entre isothermes d'adsorption et de désorption est significative (entre 1 et 2 points de teneur en eau). L'utilisation de l'isotherme de désorption ne peut donc fournir qu'une surestimation de la concentration en C-S-H.

Pour évaluer la concentration en C-S-H (en mole par litre de pâte), il faut également connaître la masse volumique du matériau sec. Cette propriété est obtenue lors de la détermination de la porosité accessible à l'eau.

La concentration en C-S-H se calcule comme suit :

$$[\text{C-S-H}] = \frac{W_{20\%} \rho_d}{0,1 M_{\text{C-S-H}}} \quad (3.9)$$

avec : $W_{20\%}$ [-] la teneur en eau à l'équilibre pour HR = 20% ; ρ_d [g/l] la masse volumique apparente de la pâte sèche (étuvée à 105°C) ; $M_{\text{C-S-H}}$ [g/mol] la masse molaire des C-S-H (pour la stœchiométrie considérée $M_{\text{C-S-H}} = 364,9$ g/mol).

Le tableau 3.5 donne les résultats du calcul pour les pâtes C3, C4 et L3 sur la base des teneurs en eau à HR = 20% (après plus d'un an de mise à l'équilibre en désorption à cette HR).

TAB 3.5 – Concentrations en C-S-H déterminées avec la méthode de [Olson & Jennings, 2001]

Pâte	$W_{20\%}$ (%)	ρ_d (g/l)	[C-S-H] (mol/l)
C3	6,4	1870	< 3,3
C4	6,5	1697	< 3,0
L3	6,0	1701	< 2,8

Dans le cas de la pâte L3, on trouve une concentration en C-S-H avec cette méthode égale à celle obtenue avec le degré d'hydratation et la composition chimique des liants. En revanche, dans le cas des pâtes au CEM I, la teneur en C-S-H obtenue avec l'isotherme est significativement supérieure à celle calculée avec α et la composition du ciment. La différence provient, comme évoqué plus haut, du fait que l'isotherme utilisée a été obtenue en désorption et non en adsorption. De plus, on peut s'interroger sur la teneur en eau à HR=20% qui a été interpolée à partir des teneurs en eau mesurées aux HR égales à 12 et 33%.

3.2.2 Microstructure

3.2.2.1 Porosité

La porosité accessible à l'eau a été mesurée à l'âge de 2 ans pour les pâtes C3, C4 et L3 et à l'âge de 2 mois pour les pâtes C5 et L5. La figure 3.4 donne les porosités moyennes.

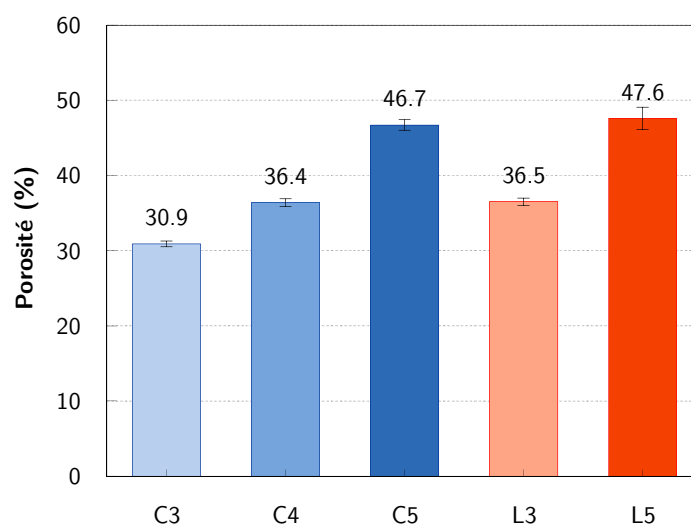


FIG. 3.4 – Porosité accessible à l'eau des pâtes

TAB 3.6 – Tableau récapitulatif de la porosité et des masses volumiques sèche et saturée

	C3	C4	C5	L3	L5
Porosité (%)	30,9	36,4	46,7	36,5	47,6
Masse volumique saturée (g/cm ³)	2,18	2,06	1,90	2,07	1,88
Masse volumique sèche (g/cm ³)	1,87	1,70	1,44	1,70	1,40

Les matériaux cimentaires comportent deux types de porosité : la porosité des hydrates et la porosité capillaire [Powers, 1958]. Cette dernière est un résidu de l'espace entre les grains anhydres qui n'a pas été comblé par l'hydratation. Cet espace est fonction de la quantité d'eau de gâchage, ce qui explique l'évolution de la porosité avec le rapport E/L que l'on retrouve ici.

Les pâtes au laitier ont une porosité plus grande que celle des pâtes au ciment CEM I du même rapport volumique « eau sur liant ». La pâte L3 a une porosité plus proche de celle de la pâte C4 que de celle de la pâte C3. La différence de porosité entre C5 et L5 est moins marquée. Ces observations sont en accord avec la littérature [Chen, 2007 ;Auroy, 2014 ;Darquennes, 2009]. On explique la porosité plus élevée des matériaux au laitier, pour une porosité à l'état frais identique, d'abord par le degré d'hydratation généralement moins avancé des liants composés

(ciment+laitier). Comme expliqué au paragraphe 2.5.1, c'est ce que tendent à montrer les images MEB des pâtes C3 et L3 (figure 3.2). Dans le cas des pâtes C5 et L5, les degrés d'hydratation sont néanmoins proches.

Sur la base de la stœchiométrie des réactions d'hydratation des liants, Chen [Chen, 2007] a modélisé l'évolution de la porosité d'une pâte de rapport $E/L=0,5$ en fonction de la proportion massique de laitier du liant (mélange de laitier et de ciment de compositions proches de nos liants). La figure 3.5 donne le résultat du calcul : on observe bien une augmentation de la porosité, à la fois de la porosité capillaire et de la porosité des hydrates. Il semble donc que la porosité plus élevée des pâtes au laitier soit aussi liée à la chimie du liant.

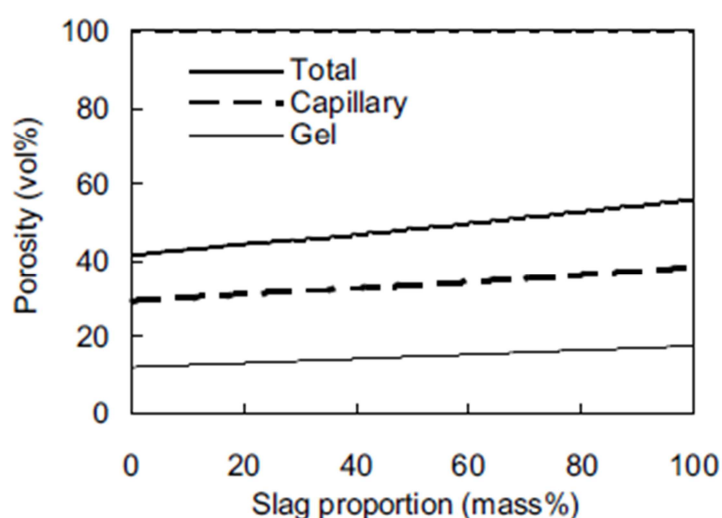


FIG. 3.5 – Porosité d'une pâte de rapport $E/L=0,5$ calculée pour différentes proportions massique de laitier pour une hydratation complète [Chen, 2007].

3.2.2.2 Distribution poreuse (MIP)

Les distributions poreuses obtenues par intrusion de mercure sont présentées sur la figure 3.6. Les structures poreuses de nos pâtes sont de type monomodale avec une majorité des pores centrés sur un diamètre donné (dans la gamme de diamètres investigués par le mercure). Deux paramètres ont une influence sur la structure poreuse :

- le rapport E/L : pour un liant donné, l'augmentation du rapport volumique E/L provoque un décalage du principal mode poreux vers des diamètres plus grands.
- la nature du liant : pour un même rapport volumique E/L , les pâtes au laitier présentent une structure poreuse plus fine que leurs homologues au ciment CEM I. On retrouve là aussi un résultat classique de la littérature [Mehta, 1981 ; Roy et Idorn, 1982 ; Xi *et al.*, 1997 ; Fu *et al.*, 2002 ; Younsi, 2011].

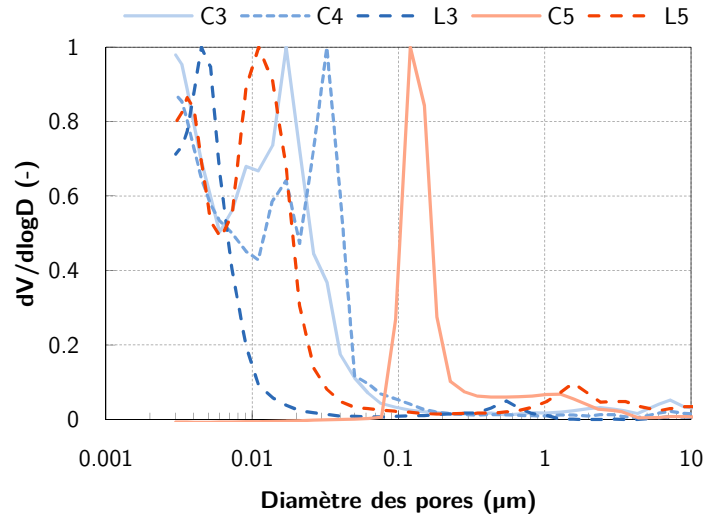


FIG. 3.6 – Distribution de la taille des pores des pâtes mesurée par intrusion de mercure.

3.2.3 Isothermes de désorption de vapeur d'eau

Sur la figure 3.7 sont présentées les isothermes des pâtes C3, C4 et L3 obtenues après 12 mois pour les essais les plus longs. La section des courbes entre 75,5% et 100% HR a été tracée en pointillés. En effet, la teneur en eau à l'équilibre à HR=100% a été déduite de la teneur en eau obtenue à saturation (sous vide lors de la mesure de la porosité). En toute rigueur, ces deux teneurs ne sont pas nécessairement égales : la teneur à HR=100% peut être inférieure à la teneur à saturation si le matériau contient des pores de grandes dimensions (comme des bulles d'air occlus) qui ne seront pas saturés par condensation capillaire.

Les isothermes présentent la même allure pour les trois pâtes. Elles sont en adéquation avec l'isotherme de type IV en désorption représentative des milieux mésoporeux selon la classification IUPAC.

Pour les fortes HR, la pâte C3 a une teneur en eau moins élevée que celle des deux autres pâtes, ce qui est cohérent avec le classement des porosités accessibles à l'eau (§ 3.2.2.1).

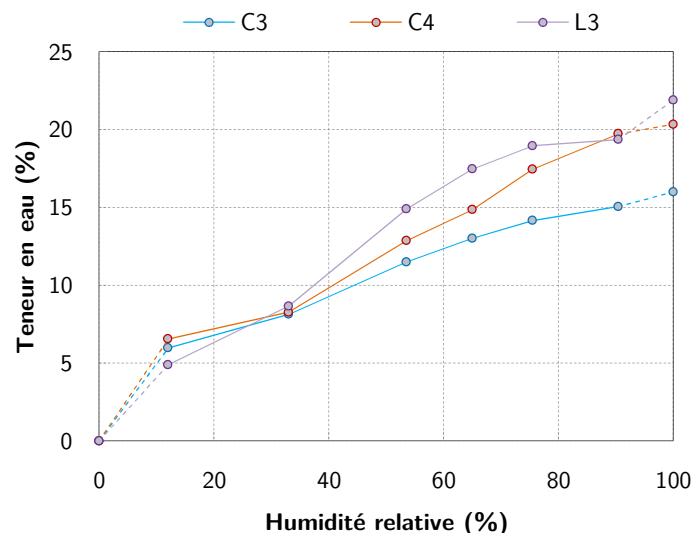


FIG. 3.7 – Isotherme de désorption – Teneur en eau en fonction du HR : Masse sèche obtenue à 105°C

Sur la figure 3.8, les isothermes ont été représentées en fonction du degré de saturation, en supposant que le matériau est totalement saturé pour HR = 100% (cela reste une hypothèse, comme nous l'avons déjà évoqué). Cette représentation met en évidence plus explicitement les différences de morphologie de la structure poreuse. En particulier, la pâte L3, qui présente la même porosité que la pâte C4, a un degré de saturation plus grand que celle-ci sur la plage d'humidités entre 50% et 100%. Cela confirme que la pâte L3 a un réseau poreux plus fin. De la même manière, la différence entre les isothermes des pâtes au ciment est due à la finesse plus grande de la porosité de la pâte C3 de plus faible E/C.

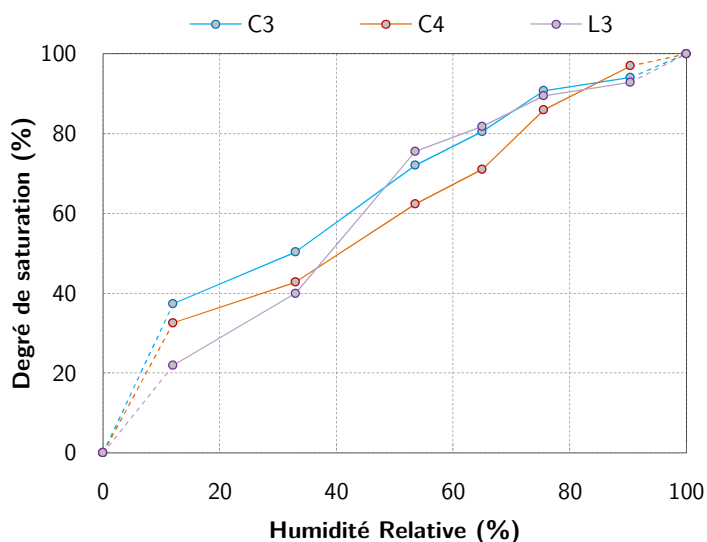


FIG. 3.8 – Isotherme de désorption – Degré de saturation en fonction du HR: Masse sèche obtenue à 105°C

- *Etat sec de référence et influence sur les isothermes de désorption*

Il n'existe pas d'état sec de référence absolu. Les différentes techniques de séchage présentent leur lot d'avantages et d'inconvénients. Le séchage appliqué doit être le moins destructif possible, reproductible, et permettre l'obtention d'un profil hydrique homogène au sein de l'échantillon. On considère généralement qu'à 105°C seule l'eau libre est retirée de la porosité. Cette méthode est majoritairement utilisée parce qu'elle permet un séchage très rapide (cela étant, dans le cas du traitement des résultats d'ATG, nous avons vu précédemment qu'une température « limite » de 145°C est aussi souvent utilisée).

L'application d'une température aussi élevée est susceptible de produire des modifications minéralogiques et microstructurales non souhaitées. Dans les faits, le séchage des matériaux cimentaires est un phénomène continu et la déshydratation des hydrates commence à des températures inférieures à 105°C. Il est mentionné dans la littérature que la déshydratation du gypse commence à des températures avoisinant les 80°C [Winslow et Liu, 1990 ; Baroghel-Bouny, 1994] et la décomposition de l'ettringite commence aux environs de 60°C [Murat, 1982]. Le séchage est responsable de la destruction des hydrates comme les AF_m et les AF_t [Zhang et Glasser, 2000]. Aucun consensus n'a encore été trouvé sur la température de décomposition des C-S-H, mais il est généralement admis qu'une déshydratation de ces derniers peut être induite à une température de 105°C. Sachant que les C-S-H sont les hydrates majoritaires dans les matériaux cimentaires, leur modification a *de facto* des conséquences sur la structure poreuse des matériaux [Moukwa & Aïtcin, 2000]. Pour ces raisons, Baroghel-Bouny [Baroghel-Bouny, 1994] préconise de sécher les matériaux cimentaires à 20°C pour une humidité relative de 3% (et non à 105°C), lorsqu'on souhaite déterminer leur teneur en eau.

Pour évaluer l'influence de l'état de référence « sec » sur les isothermes, nous avons étuvé à 60°C des échantillons de nos pâtes ayant atteint l'équilibre hydrique aux différentes HR testées. Cette température conduit à un état hydrique proche de celui qu'on obtiendrait à 20°C et 3% HR, mais pour une durée de séchage beaucoup plus courte.

Les figures 3.9 et 3.10 donnent les isothermes ainsi obtenues. Les conclusions faites précédemment sur les différences de structure poreuse des pâtes ne changent pas : les pâtes C3 et L3 présentent un réseau poreux plus fin que la pâte C4.

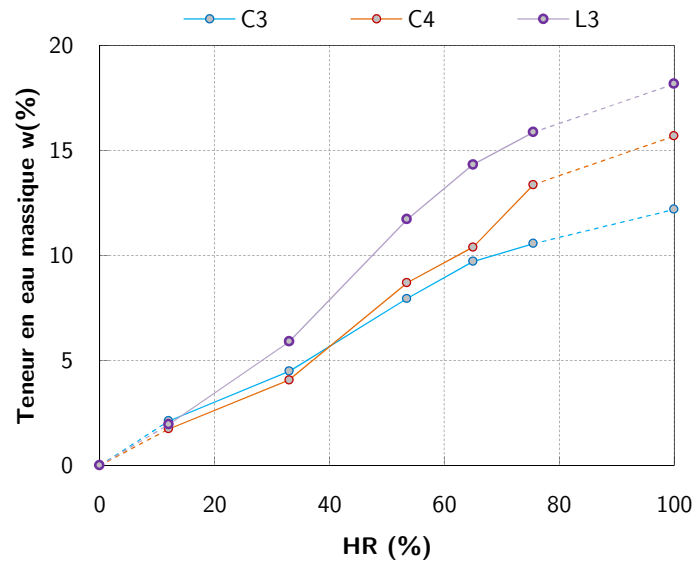


FIG. 3.9 – Isotherme de désorption – Teneur en eau en fonction du HR : Masse sèche obtenue à 60°C

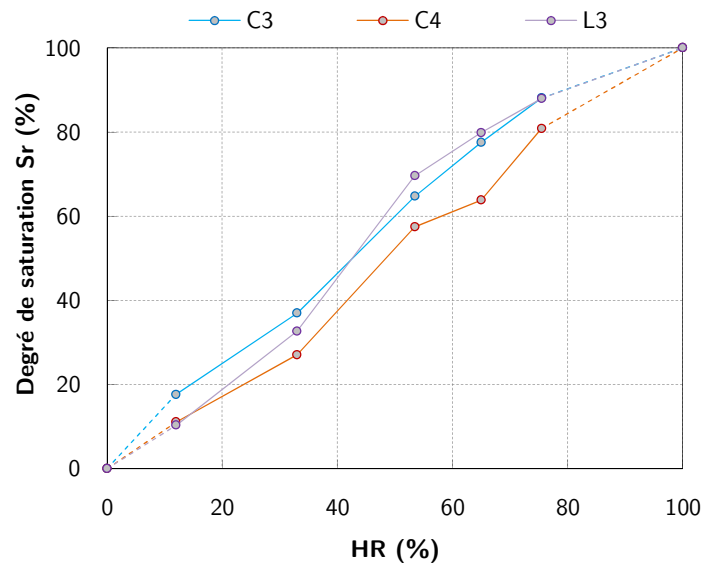


FIG. 3.10 – Isotherme de désorption - Degré de saturation en fonction du HR : Masse sèche obtenue à 60°C

3.2.4 Perméabilité à l'air

La figure 3.11 donne les perméabilités intrinsèques à l'air des cinq pâtes déduites des perméabilités apparentes avec l'approche de Klinkenberg. Ces valeurs sont proches de celles obtenues lors de précédentes études sur pâtes [Hamami *et al.*, 2012]. Ces résultats mettent en évidence l'influence de la composition de la pâte.

- Influence du rapport E/L : Les pâtes au fort E/L, C5 et L5, ont des perméabilités plus élevées que celles des autres pâtes, comme attendu. On note cependant une différence

assez faible entre les pâtes C3 et C4 (les résultats pour cette dernière pâte sont certes plus dispersés).

- Influence de la nature du liant : Pour un rapport E/L donné, les pâtes contenant des laitiers ont une perméabilité sensiblement plus faible que les pâtes au ciment CEM I.

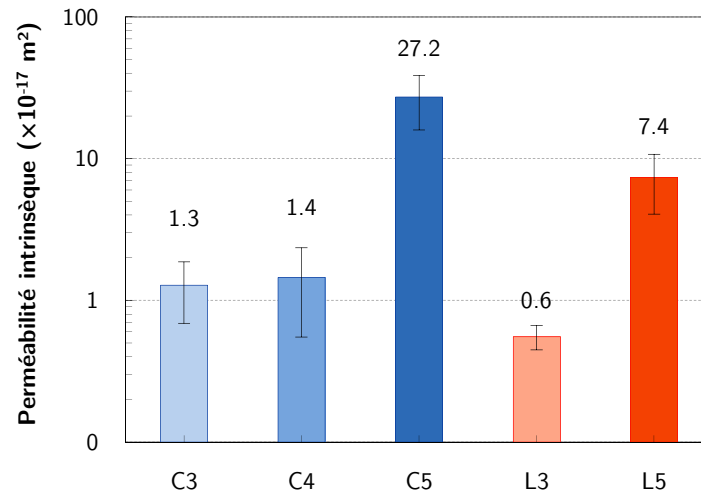


FIG. 3.11 – Perméabilités intrinsèques des pâtes étuvées à 105 C.

Analysons maintenant ces résultats en considérant les différences de microstructure. Sur la figure 3.12, on note l'absence de corrélation entre perméabilité et porosité accessible à l'eau. La perméabilité dépend en fait aussi de la géométrie et de la taille des pores. La loi de Poiseuille montre, par exemple, que la perméabilité d'un réseau de tubes capillaires est proportionnelle au diamètre des tubes au carré. Si on corrige la porosité du diamètre des pores (D_p) au carré, on observe alors une corrélation plus franche entre la propriété de transfert et les propriétés microstructurales. Sur la figure 3.13, le diamètre des pores utilisé correspond au mode poreux principal déduit de l'intrusion de mercure (paragraphe 2.5.2.2). Le tableau 3.7 donne les valeurs utilisées. Cette approche est possible dans notre cas, car nos matériaux ont selon la porosimétrie au mercure, une distribution poreuse monomodale. Sur la figure 3.13, nos résultats ont été complétés de ceux de (Hamami *et al.*, 2012), obtenus sur le même perméamètre à air.

TAB 3.7 – Paramètres de la figure 3.13

Formulations	Porosité (%)	Perméabilité (10^{-17} m^2)	Diamètre du mode poreux (10^{-8} m)
C3	30,9	1,3	1,7
C4	36,4	1,4	3,2
C5	46,7	27,2	13
L3	36,5	0,6	0,5
L5	47,6	7,4	1,7

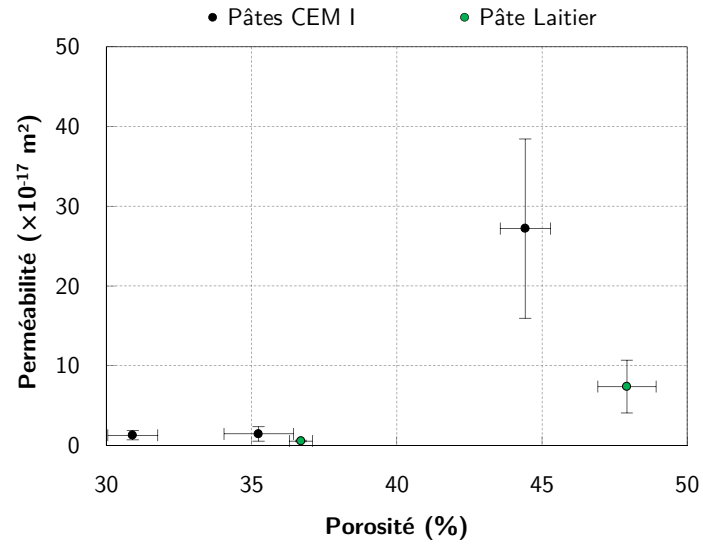


FIG. 3.12 – Perméabilités intrinsèques des pâtes étuvées à 105°C en fonction de la porosité accessible à l'eau.

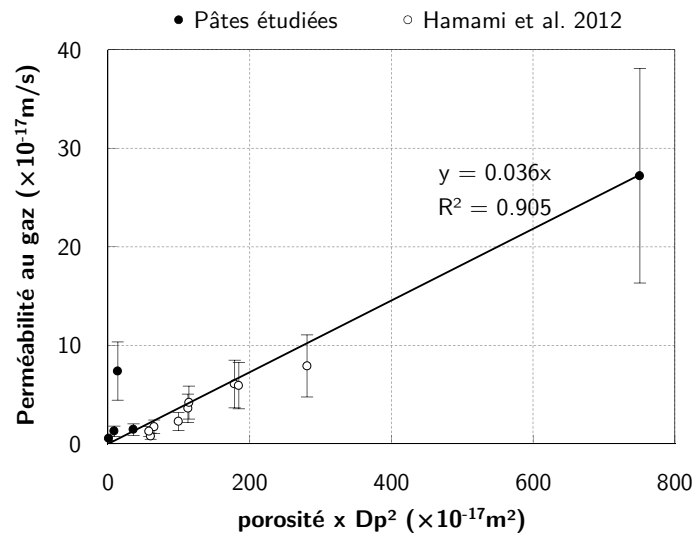


FIG. 3.13 – Perméabilités intrinsèques en fonction de la porosité corrigée du diamètre des pores (D_p).

3.3 Conclusion

Les pâtes ont été caractérisées, avant toute carbonatation accélérée, du point de vue de la minéralogie (degré d'hydratation et concentrations en hydrates), de la structure poreuse (porosité, distribution porale, isothermes de désorption de vapeur d'eau) et de la perméabilité à gaz. Les méthodes de caractérisation ont également été analysées. Nous nous sommes ainsi efforcés à montrer les limites de certaines méthodes, pourtant couramment utilisées comme l'analyse thermogravimétrique.

Nos pâtes présentent dans l'ensemble une hydratation très avancée, ce qui est cohérent avec la durée et le mode de cure adoptés. Selon la littérature, le laitier de haut-fourneau affine la microstructure des pâtes, par comparaison au matériau au ciment Portland, ce que confirment nos résultats.

Chapitre 4

Mesure du coefficient de diffusion du CO_2 : *développement d'un dispositif expérimental*

4.1 Introduction

Tel que nous l'avons vu au premier chapitre dédié à la synthèse bibliographique, les travaux concernant l'investigation des propriétés diffusives du dioxyde de carbone au sein des matériaux cimentaires sujets aux processus de carbonatation sont assez peu nombreux. Comme ces propriétés sont indispensables dans l'investigation, notamment prédictive, de ces phénomènes, l'objectif du présent chapitre est de présenter nos travaux pour la mise au point d'un dispositif expérimental de mesure de coefficient de diffusion du CO_2 au sein de matériaux cimentaires.

Le phénomène de diffusion résulte d'un mouvement brownien à l'échelle moléculaire ou atomique dans un milieu contenant une espèce dont la concentration n'est pas constante dans l'espace [Crank, 1975]. La lenteur de ce phénomène dans les milieux faiblement poreux tels que les matériaux cimentaires a suscité, dans le domaine des transferts de masse, le recours à son accélération en essais de laboratoire. C'est ainsi que dans les études des transferts ioniques, notamment des chlorures (processus provoquant la corrosion des aciers dans le béton), on a eu recours à l'application de champs électriques afin de coupler la diffusion naturelle à une « migration » sous l'effet de ce champ [Amiri *et al.*, 1997 ; Amiri *et al.*, 2001 ; Poupard *et al.*, 2003]. Quant aux transferts hygrothermiques, on note également, outre les essais classiques de diffusion sous gradient d'humidité relative comme les essais à la coupelle [Grandubé, 2007], le développement de cellule de diffusion accélérée sous gradient de pression, couplant ainsi advection et diffusion pure [Abahri, 2012].

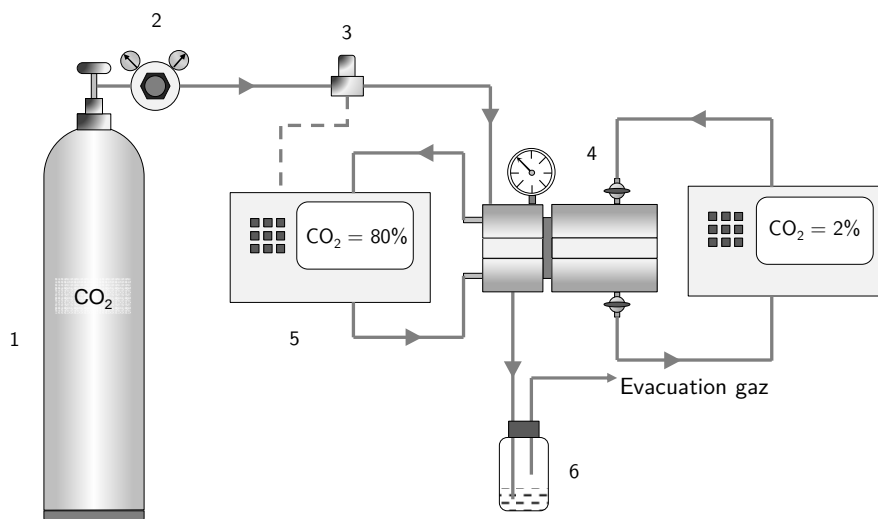
Des études et des essais préliminaires ont été conduits avant d'aboutir à la conception du dispositif décrit dans ce qui suit. Ces études ont été inspirées par les dispositifs déjà élaborés au laboratoire sur des mécanismes de diffusion similaires : l'étude des transferts de chlorures dans les matériaux cimentaires et les cellules de diffusion sous champ électrique qui y sont développées [Amiri *et al.*, 1997 ; Amiri *et al.*, 2001 ; Poupard *et al.*, 2003] et les études sur les transferts couplés de chaleur et d'humidité au sein des matériaux poreux de construction [Belarbi *et al.*, 2008 ; Trabelsi *et al.* 2011 ; Trabelsi *et al.*, 2012]. Par ailleurs, les avantages et inconvénients de dispositifs relevés dans la littérature ont été également pris en compte (*cf.* chap. 1).

Nous avons opté pour une détermination du coefficient de diffusion en régime non permanent par analyse inverse. Celle-ci est fondée sur la résolution numérique de la seconde loi de Fick. Les matériaux étudiés ont été décrits au chapitre 2. Ce sont principalement des pâtes formulées avec un ciment Portland CEM I et un laitier de haut fourneau pour différents rapports eau/liant. Nous nous sommes servis également d'échantillons de pierre calcaire pour tester le dispositif développé.

Dans ce qui suit, nous exposerons de façon détaillée le dispositif expérimental ainsi que sa validation.

4.2 Présentation du banc expérimental

Le banc expérimental schématisé sur la figure 4.1 a été développé afin de déterminer le coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans des matériaux cimentaires en régime non stationnaire. Il est composé d'une bouteille d'alimentation en dioxyde de carbone munie d'un manomètre-détendeur réglable à 100 kPa, suivi d'une électrovanne pour une régulation de la concentration en CO_2 dans le compartiment amont, d'une cellule de diffusion dont chacun des compartiments, amont et aval, est relié à un analyseur de CO_2 .



- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Bouteille d'alimentation en CO_2 | 4. Cellule de diffusion |
| 2. Détendeur | 5. Analyseur de CO_2 |
| 3. Electrovanne | 6. Bulleur |

FIG 4.1 – Dispositif de mesure du coefficient de diffusion

La cellule de diffusion, cœur du dispositif, est composée de deux compartiments en téflon (figure 4.2), amont et aval, qui sont respectivement pourvus d'un filetage et d'un taraudage permettant leur assemblage par vissage. Ce type de montage présente un avantage pour l'étanchéité du système par le fait qu'il permet d'appliquer une pression uniformément répartie sur deux anneaux en caoutchouc de 5 mm d'épaisseur placés de part et d'autre de l'échantillon testé. Le compartiment amont a un diamètre intérieur de 44 mm et une longueur intérieure de 89 mm tandis que le compartiment aval a un diamètre interne et une longueur intérieure de 44 mm. L'échantillon inséré dans la cellule sépare les deux compartiments. Il s'agit d'un disque d'un diamètre pouvant aller jusqu'à 55 mm et d'une épaisseur comprise entre 2 mm et 50 mm. Notons que l'épaisseur du disque peut varier compte tenu du système d'assemblage par vissage des deux compartiments. Pour une diffusion unidimensionnelle, un anneau de résine à prise rapide est moulé sur la paroi cylindrique de l'échantillon laissant libres les faces planes à la diffusion (figure 4.2). Afin d'éviter toute surpression due à l'injection du CO_2 , le compartiment amont est

également relié à un bulleur. De plus, il est muni d'un manomètre de faibles pressions pour le contrôle de celles-ci car il est important d'éviter toute surpression qui pourrait générer un transport par advection en plus du flux diffusif recherché. Nous y reviendrons plus loin.



FIG 4.2 – *Eléments composant la cellule de diffusion ; en haut schémas des compartiments aval (à droite) et amont (à gauche) ; en bas une vue avec les bagues d'étanchéité et un échantillon.*

L'analyseur de CO_2 (SIEMENS Ultramat 23), relié au compartiment amont dont la concentration est maintenue constante, mesure en continu la concentration dans ce compartiment et la régule grâce à l'électrovanne faisant la liaison avec la bouteille de CO_2 . L'analyse se fonde sur les propriétés d'absorption infrarouge du gaz carbonique.

L'analyseur est capable de déterminer les concentrations en CO_2 sur deux plages de mesure : 0-100% pour les concentrations élevées et 0-20% pour les faibles concentrations. Pour minimiser les erreurs et les effets d'hystérésis, le basculement entre les deux plages s'effectue automatiquement. L'incertitude de mesure est de 1% de la valeur de la pleine échelle i.e. 1% pour la plage 0-100% et 0,2% pour la plage 0-20%.

Afin de nous assurer de la pertinence des valeurs de concentrations mesurées dans le compartiment aval, une vérification de l'analyseur a été réalisée au moyen de concentrations en CO_2 précalibrées par le fournisseur : 2%, 5%, 50%, 80% et 100%. La calibration du zéro est effectuée, quant à elle, à l'air ambiant. Le CO_2 est naturellement présent dans l'atmosphère à environ 370 ppm. Cette calibration à l'air ambiant engendre tout au plus une perturbation 0,05%, ce qui est négligeable par rapport à la pleine échelle de mesure (0-100%). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.3.

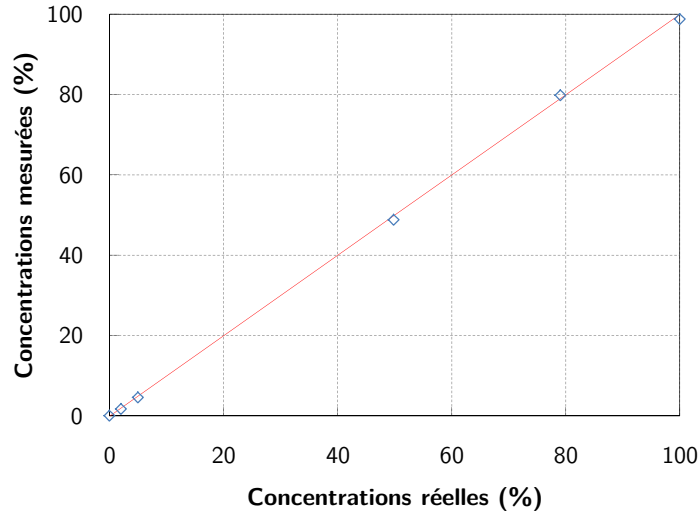


FIG 4.3 – Courbe d'étalonnage de l'analyseur

4.3 Elaboration du protocole de mesure

La concentration dans la chambre aval, notée dans la suite C_{down} , pourrait être suivie en continu, alors que la concentration en amont, C_{up} , est maintenue constante. Cependant, cette procédure présente deux inconvénients majeurs :

- Le débit de fonctionnement de l'analyseur est suffisamment élevé (1,2 l/min) pour créer dans certains cas un flux convectif. Pour des échantillons très perméables (par exemple : pierres calcaires de perméabilité à l'air supérieure à 10^{-14} m²), nous avons constaté qu'à l'activation de la pompe, le CO₂ en amont est littéralement aspiré dans le compartiment aval (la pression amont donnée par le manomètre chute brusquement), entraînant un transport de CO₂ par un phénomène de perméation dominant ;
- À l'opposé pour des matériaux peu diffusifs, l'essai peut durer plusieurs jours. L'analyseur n'étant pas complètement étanche au gaz, une longue période de mesure en continu augmenterait considérablement les risques de fuites.

Pour ces raisons, nous avons opté pour une mesure ponctuelle de la concentration en aval suivant la procédure décrite ci-après.

Au début de l'essai, le dioxyde de carbone est injecté à faible débit dans le compartiment amont. Cette injection est régulée au moyen de l'électrovanne. Le remplissage requiert en moyenne 4 à 10 min pour obtenir la concentration en gaz de consigne (C_{up}).

Tel que mentionné plus haut, le compartiment amont est relié à un bulleur afin d'y maintenir la pression à la valeur atmosphérique. Néanmoins, une surpression peut subsister en fonction de la hauteur d'eau dans le bulleur. Nous avons minimisé celle-ci à 2 mm afin de garantir une surpression négligeable. La figure 4.4 illustre notre propos : elle montre l'évolution temporelle de

la concentration de CO_2 à l'aval quand une surpression est appliquée dans le compartiment amont (il est facile de créer une surpression avec un niveau d'eau dans le bulleur de quelques cm). Ainsi, une surpression en amont de quelques millibars peut modifier sensiblement le flux de gaz en aval, au moins dans le cas de matériau à perméabilité élevée comme une pierre calcaire. Pour des raisons similaires, comme évoqué plus haut, une mesure ponctuelle de C_{down} a été préférée à une mesure en continu pendant l'essai, qui aurait nécessité un pompage permanent du gaz par l'analyseur et aurait créé une mise en dépression du compartiment aval. Là encore, au flux diffusif, se serait ajouté un flux convectif dû au gradient de pression.

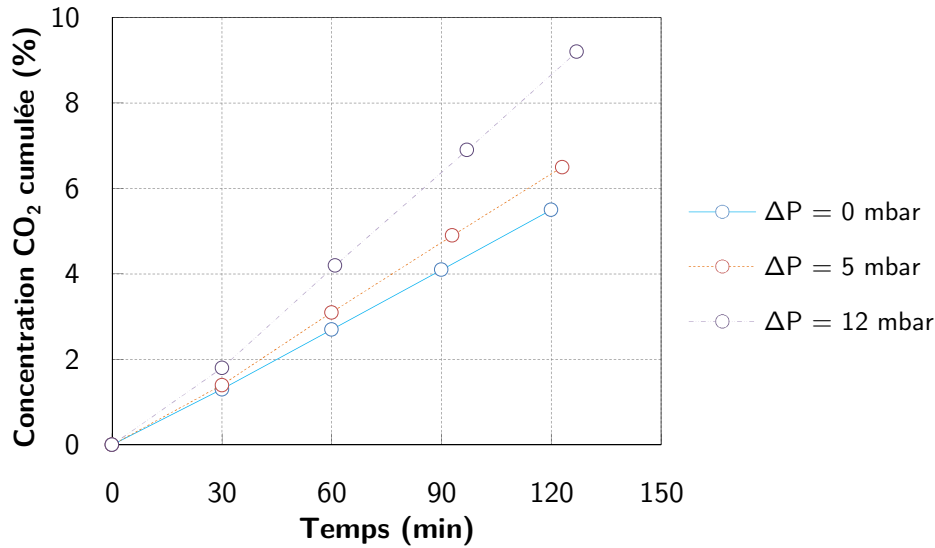


Fig 4.4 – Effet d'une surpression en amont, notée ΔP sur l'évolution de la concentration en CO_2 mesurée à l'aval. Essais réalisés sur une pierre calcaire

Lorsque la concentration en amont atteint la valeur de la consigne (C_{up}), elle est maintenue constante pendant une durée t_i . Le CO_2 diffuse alors sous l'effet du gradient de concentration entre amont et aval. À l'issue de t_i , la chambre aval est connectée à l'analyseur de gaz et la concentration en aval C_{down} est déterminée.

En raison du protocole de mesure de l'appareil, la concentration mesurée par l'analyseur n'est en réalité pas C_{down} mais une concentration « diluée » (C_{mes}). Il faut préciser que le volume total des tuyaux de connexion à l'analyseur et de la chambre d'analyse de ce dernier est environ deux fois plus grand que celui du compartiment aval de la cellule de diffusion.

Nous avons donc dû étalonner notre mesure en déterminant au préalable le ratio entre C_{mes} et C_{down} (équation 4.1). À cet effet, le compartiment aval a été rempli de CO_2 à différentes concentrations (50, 80, 100%) puis C_{mes} déterminée pour chacune de ces concentrations. La courbe d'étalonnage est donnée sur la figure 4.5.

$$C_{\text{down}} = \frac{C_{\text{mes}}}{k} \quad (4.1)$$

avec : k le facteur réducteur lié à la dilution, déterminé par étalonnage préalable de la mesure sur différentes valeurs de concentration.

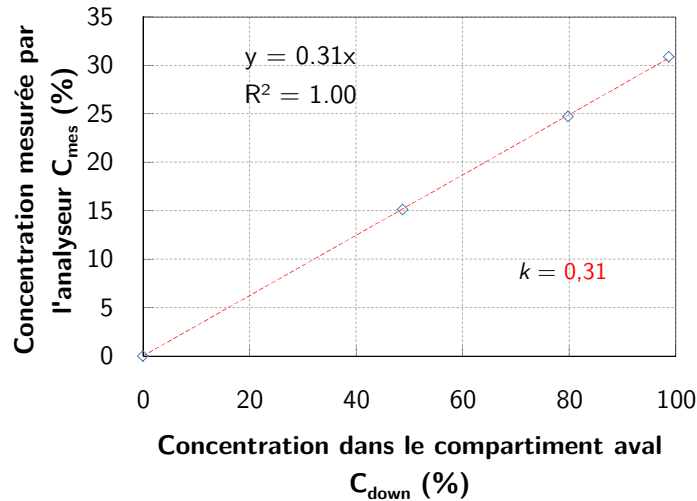


Fig 4.5 – Détermination du facteur « k » lié à l'erreur systématique de la dilution engendrée par la prise de mesure à l'aval de la cellule de diffusion

La détermination de C_{down} prend environ 1 min. Une fois cette mesure effectuée, l'essai est arrêté et l'échantillon est retiré de la cellule de diffusion puis placé dans un dessiccateur. L'essai est recommencé après une durée d'au moins $2t_i$ pour une autre durée t_{i+1} telle que $t_{i+1} > t_i$.

Récapitulons le protocole de mesure :

1. Remplissage du compartiment amont en CO_2 à une concentration C_{up}
2. Pendant une durée t_i , diffuse du CO_2 d'amont en aval.
3. À t_i , connexion de la chambre aval à l'analyseur puis mesure de C_{mes} et calcul de C_{down} .
4. Arrêt de l'essai et mise dans un dessiccateur de l'échantillon
5. Après une durée $> 2t_i$, essai renouvelé pour une durée $t_{i+1} > t_i$.

Au final, la détermination du coefficient de diffusion passe par l'acquisition de plusieurs couples ($t_i, C_{down}/C_{up}$). Ces couples sont des paramètres d'entrée du modèle de diffusion qui sert à déterminer le coefficient de diffusion de l'échantillon testé par analyse inverse.

La masse de l'échantillon est déterminée avant et après chaque essai afin de suivre l'évolution de son état hydrique au cours du temps.

4.4 Détermination du coefficient de diffusion par analyse inverse

L'analyse inverse consiste à minimiser la différence entre la solution d'un modèle et les valeurs mesurées expérimentalement via l'optimisation d'un paramètre clé, ici le coefficient de diffusion (D), les autres paramètres de l'essai étant connus.

Afin de conduire cette analyse, deux principales hypothèses sont nécessaires :

- le flux de gaz est supposé régi par la seconde loi de Fick (équ. 4.2) ;
- le coefficient de diffusion est supposé ne pas dépendre de la concentration en amont.

$$\phi \frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

avec : C la concentration à la profondeur x de l'échantillon, ϕ la porosité et D le coefficient de diffusion et t le temps.

D'autres hypothèses sont à noter :

- les effets de la convection lors de la mesure sont négligés ;
- les conditions initiales et aux limites de l'essai sont reproductibles d'un essai à un autre ;
- au vu de la durée de la mesure, les interactions entre la matrice de l'échantillon et le CO_2 sont considérées négligeables.

Les paramètres d'entrée du modèle sont la porosité (ϕ) de l'échantillon, son épaisseur (L), sa section (S), le volume du compartiment aval (V_{aval}), la durée de l'essai (t), la concentration amont (C_{up}) et les couples obtenus à l'issu des différents essais (t_i ; C_{down}).

Pour une valeur donnée du coefficient de diffusion du CO_2 dans le matériau D , l'équation (4.2) est résolue numériquement en utilisant la méthode des différences finies avec des conditions aux limites de Dirichlet (annexe C). La concentration en amont, maintenue constante. En aval, la concentration, initialement nulle, est prise constante sur un pas de temps. Elle est recalculée à la fin de ce dernier pour prendre en compte son augmentation et l'injecter dans le pas de temps suivant. Cette variation de concentration ou augmentation ΔC_{down} en aval est calculée, selon la 1^{ère} loi de Fick (équation 4.3), en considérant le flux diffusif dû au gradient de concentration en aval de l'échantillon (gradient calculé sur les derniers nœuds du maillage (annexe D)).

$$\Delta C_{\text{down}} = -S \left(D \left(\frac{\Delta C}{\Delta x} \right)_{\text{aval}} \right) \frac{\Delta t}{V_{\text{aval}}} \quad (4.3)$$

avec : ΔC_{down} la variation de la concentration dans le compartiment aval ; S la surface de l'échantillon, V_{aval} le volume du compartiment aval, Δt le pas de temps, $(\Delta C / \Delta x)_{\text{aval}}$ le gradient de concentration en aval sur un parcours de longueur Δx .

Le calcul est effectué pour des valeurs décroissantes de D à partir d'une valeur égale à ϕD_0 , avec D_0 le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air ($\sim 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20°C). Nous supposons que le coefficient de diffusion du matériau est au plus égal à ϕD_0 sachant le coefficient est souvent inférieur à cette valeur à cause par exemple de la tortuosité du réseau poreux. Les valeurs successives du coefficient D utilisé pour le calcul sont obtenues telles que $D_{j+1}/D_j=0,98$ (soit une diminution de 2% de D pour chaque nouveau calcul). La valeur la plus faible, D_{\min} , est prise égale à $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Une comparaison est effectuée entre la concentration en aval ainsi calculée avec D et la concentration relative $C_{\text{down}}/C_{\text{up}}$ obtenue expérimentalement, à l'aide de l'erreur calculée comme suit :

$$\varepsilon = \sum \left(C_{\text{down}}(t_i) - C(D, t_i) \right)^2 \quad (4.4)$$

avec : $C_{\text{down}}(t_i) / C_{\text{up}}$ la concentration relative mesurée à t_i et $C(D, t_i)$ la concentration calculée à t_i pour un coefficient D donné. Le coefficient de diffusion du matériau est déterminé par minimisation de l'erreur ε .

Considérons maintenant un exemple. Le tableau 4.1 donne les paramètres d'entrée du calcul pour une pâte de ciment de rapport $E/C = 0,5$. Après la série de mesures réalisées suivant le protocole que nous venons d'exposer (figure 4.7), des simulations de l'erreur sur le coefficient de diffusion ont été effectuées. L'évolution de cette erreur en fonction de la valeur du coefficient de diffusion D injectée est donnée dans la figure 4.8. D'après cette évolution, la valeur de D donnant la valeur minimale de cette erreur est de $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

TAB 4.1 – Paramètres d'entrée du modèle pour la pâte C5.

Nombre de nœuds d'espace	100
Pas de temps	1s
Porosité (-)	0,465
Longueur (m)	$8,9 \cdot 10^{-3}$
Diamètre (m)	$32,5 \cdot 10^{-3}$
Volume aval (m^3)	$79 \cdot 10^{-6}$
Durée	2h
C_{up}	80%
$D_0(\text{m}^2/\text{s})$	$1,6 \cdot 10^{-5}$

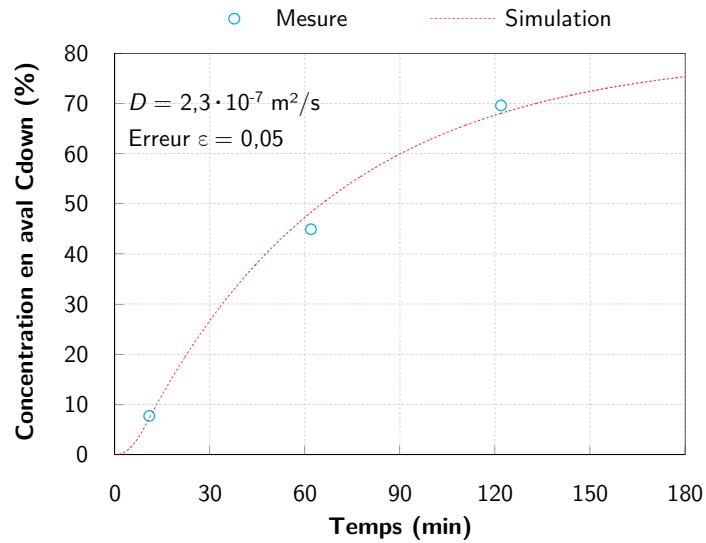


Fig 4.6 – Evolution de la concentration adimensionnalisée en aval (C_{down}/C_{up}) pour une concentration en amont $C_{up} = 80\%$, obtenue expérimentalement et par simulation par analyse inverse sur la pâte de ciment C5 ($E/C=0,5$)

Notons que ce calcul est très rapide. De ce fait, il n'a pas été nécessaire de recourir à des techniques plus sophistiquées pour accélérer la recherche du minimum (ex. technique de Levenberg-Marquardt).

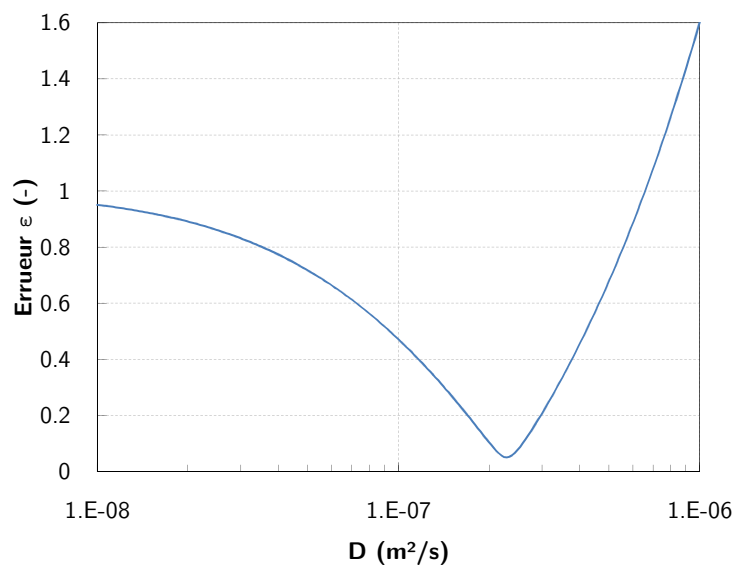


Fig 4.7 – Courbe de l'erreur calculée en fonction du coefficient de diffusion

La figure 4.8 récapitule la procédure de détermination du coefficient de diffusion.

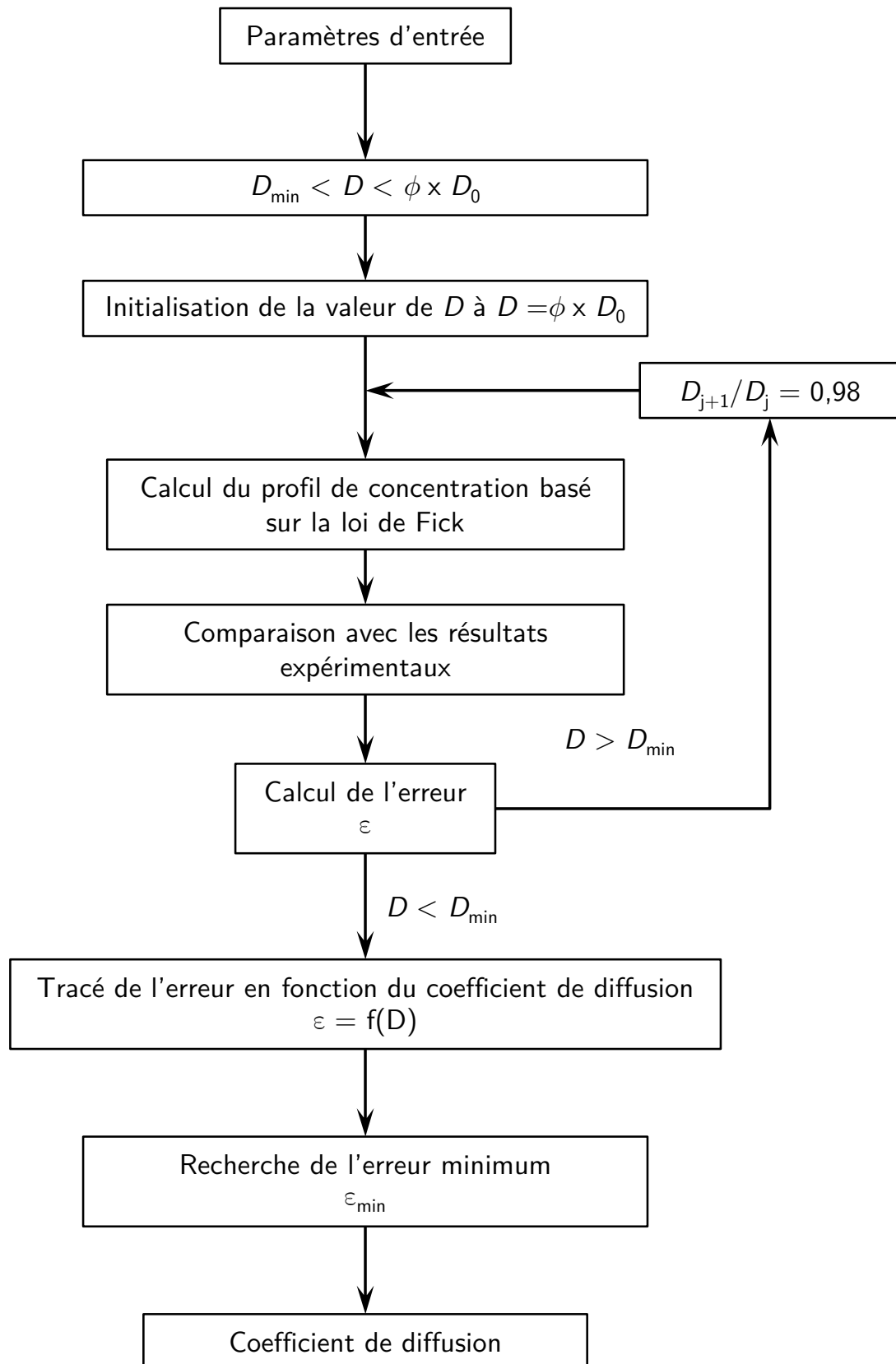


Fig 4.8 – Algorithme de la détermination du coefficient de diffusion par analyse inverse

4.5 Validation de la méthode de détermination du coefficient de diffusion

Pour valider une méthode expérimentale, il faudrait disposer idéalement d'échantillons dont le coefficient de diffusion est connu. Dans notre cas, il est difficile d'avoir de tels étalons. Une autre approche consiste à comparer les résultats de deux dispositifs expérimentaux. Dans le temps de la thèse, cette approche n'a pas abouti (il aurait fallu échanger des échantillons avec un second laboratoire possédant une cellule de diffusion de gaz proche de notre dispositif).

À défaut, nous proposons de valider, en partie, la méthode sur plusieurs éléments : une étude de l'influence de la concentration en amont ; une comparaison de la propriété mesurée et de la porosité ; une comparaison avec d'autres protocoles de conduite de l'essai de diffusion ; une comparaison avec la littérature.

4.5.1 Influence de la concentration amont sur le coefficient de diffusion

Malgré l'hypothèse formulée plus haut sur le fait que la concentration en amont n'influence pas le coefficient de diffusion du matériau, nous avons fait varier ces concentrations en amont et procédé à la détermination du coefficient de diffusion résultant de chacune de ces valeurs. Il est à noter que certains travaux de la littérature sur les transferts de masse au sein de matériaux poreux – notamment sur les transferts ioniques tels les chlorures au sein de matériaux cimentaires – plaident bien en faveur du caractère intrinsèque du coefficient de diffusion [Bourbatache *et al.*, 2012].

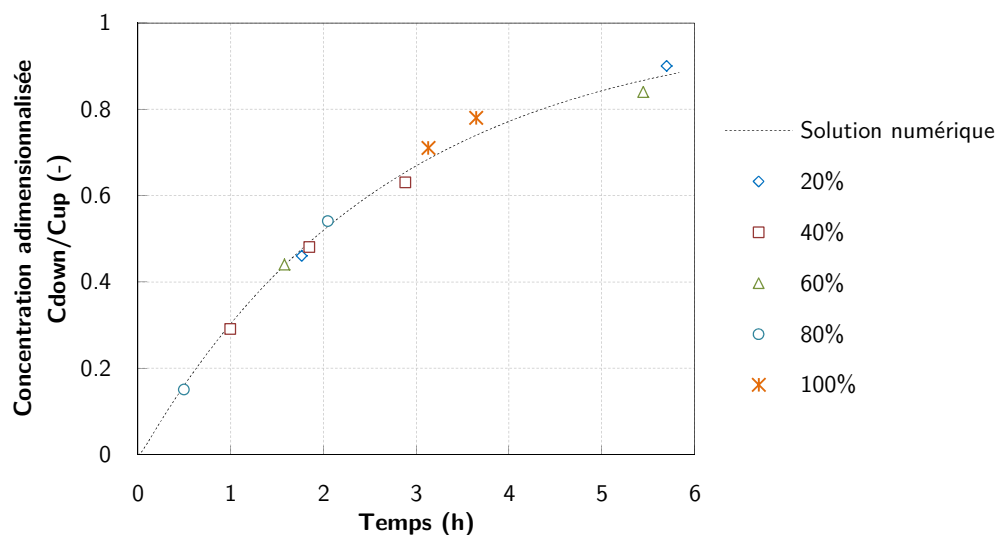


Fig 4.9 – Evolution de la concentration relative (C_{down}/C_{up}) pour différentes concentrations en CO_2 amont Cup obtenues expérimentalement et par calcul pour une pâte de ciment C4 ($E/C=0,4$)

La figure 4.9 présente les évolutions dans le temps des concentrations adimensionnalisées d'une pâte de ciment de rapport E/C = 0,4 pour différentes valeurs de la concentration en amont ($C_{up} = 20 ; 40 ; 60 ; 80$ et 100%). À un instant t_i donné, les valeurs de concentrations relatives C_{down}/C_{up} sont quasiment égales quelle que soit la valeur de la concentration en amont C_{up} . Cela confirme bien notre hypothèse de l'indépendance de D vis-à-vis des valeurs de la concentration en amont.

De plus, la bonne adéquation entre courbe de simulation et points expérimentaux met en évidence le caractère purement diffusif du transport gazeux du protocole expérimental mis en place (figure 4.9).

4.5.2 Influence de la porosité

Le protocole de mesure doit a minima être capable de détecter des différences de coefficient de diffusion. Nous avons voulu vérifier cela à l'aide d'échantillon de pierres calcaires de porosité différentes, qui possèdent donc a priori des propriétés de transferts différentes. Les échantillons ont été préalablement séchés en étuve à 105°C jusqu'à masse constante.

La figure 4.10 montre les coefficients déterminés pour ces échantillons en fonction de la porosité. On observe bien une augmentation du coefficient lorsque la porosité augmente. Évidemment, comme nous le verrons au chapitre suivant, la relation porosité / coefficient de diffusion n'est pas bijective.

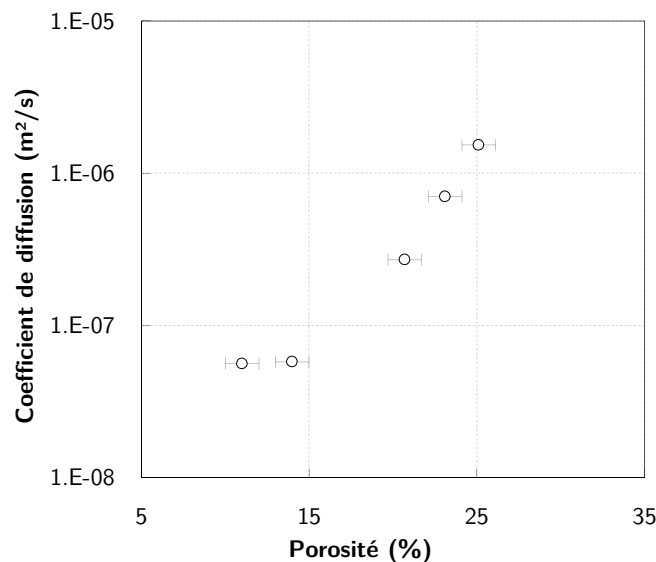


Fig 4.10 – Coefficients de diffusion d'échantillon de pierres calcaire en fonction de la porosité

4.5.3 Etude d'autres approches de détermination du coefficient

Nous avons appliqué deux autres approches de la conduite de l'essai de diffusion issues de la littérature pour comparaison avec notre méthode. L'application a été faite sur l'exemple d'une pâte de ciment C5 (rapport E/C = 0,5) préalablement séchée en étuve à 105°C.

4.5.3.1 Détermination en régime non stationnaire avec mesure en continue de C_{down}

Malgré les risques que cela comporte (fuites, mise en dépression de la chambre aval), nous avons réalisé sur des échantillons de pâte C5 une mesure de la concentration aval en continu pendant l'essai de diffusion. Il s'agit en fait de mesurer en temps réel l'évolution de C_{down} dans le but d'avoir assez de données pour utiliser l'approche de [Houst, 1993].

Dans ce protocole, la concentration en amont est maintenue constante à 100% de CO_2 . La variation de la concentration en aval est enregistrée tous les Δt par l'analyseur. En supposant que l'intervalle de temps Δt entre chaque mesure est assez faible et qu'à chaque instant t_i la première loi de Fick est vérifiée, le coefficient de diffusion $D(t_i)$ est obtenu avec l'équation (4.5) :

$$D(t_i) = J(t_i) \frac{L}{C_{\text{up}} - C_{\text{down}}(t_i)} \quad (4.5)$$

avec : $J(t_i)$ le flux à l'instant t_i en, L l'épaisseur de l'échantillon, $C_{\text{down}}(t_i)$ la concentration en aval à l'instant t_i , et C_{up} la concentration en amont.

Le flux J à l'instant t_i peut être évalué comme suit :

$$J(t_i) = \frac{V_{\text{aval}}}{2S} \left(\frac{C_{\text{down}}(t_{i+1}) - C_{\text{down}}(t_i)}{t_{i+1} - t_i} + \frac{C_{\text{down}}(t_i) - C_{\text{down}}(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \right) \quad (4.6)$$

Nous définissons un coefficient de diffusion D^{moy} comme la moyenne des coefficients de diffusion instantanés $D(t_i)$ dans un domaine où leurs valeurs sont quasi constantes (faible variation).

$$D^{\text{moy}} = \frac{1}{p} \sum_{i=a}^b D(t_i) \quad (4.7)$$

avec : p le nombre de points, a et b les bornes de l'intervalle à l'intérieur duquel les valeurs du coefficient de diffusion instantané sont relativement constantes.

L'évolution mesurée de la concentration C_{down} est représentée sur la figure 4.11.

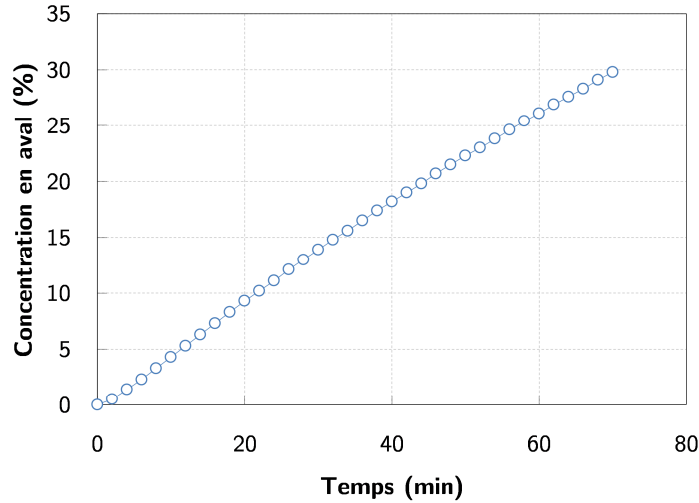


Fig 4.11 – Evolution de la concentration normalisée dans le compartiment aval mesurée par l'analyseur

4.5.3.2 Détermination en régime stationnaire

Une autre approche classique pour les essais de diffusion est de travailler en régime stationnaire, c'est-à-dire de garder un gradient de concentration entre amont et aval quasiment constant, e.g. [Sercombe *et al*, 2007].

La concentration en amont est maintenue constante à 100%. Au bout d'une durée Δt la concentration en aval est mesurée. Afin de maintenir un gradient de concentration constant entre les deux compartiments, le compartiment aval est purgé, maintenant ainsi une concentration quasi négligeable à l'aval en comparaison avec celle à l'amont. Plusieurs mesures sont ainsi effectuées en respectant ce protocole. Il faut bien sûr que la concentration mesurée après chaque Δt soit suffisamment petite pour que la concentration en aval puisse être considérée comme nulle (c'est-à-dire que le gradient entre amont et aval reste de l'ordre de $100\%/L$). C'est la difficulté d'une telle méthode quand on ne connaît a priori l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion. L'autre inconvénient est qu'il faut disposer d'un analyseur de gaz précis dans la gamme des faibles concentrations (ajoutons que dans notre cas la dilution de C_{down} pendant la mesure réduit encore la concentration à mesurer).

En représentant les concentrations cumulées au cours des mesures successives à l'aval, nous obtenons la figure 4.12. La pente de la droite obtenue est proportionnelle au coefficient de diffusion. Notons que cette droite ne passe pas par l'origine, ce qui est prévisible car ces conditions aux limites font intervenir d'abord un régime transitoire pendant lequel les molécules de CO_2 traversent l'échantillon (temps de retard).

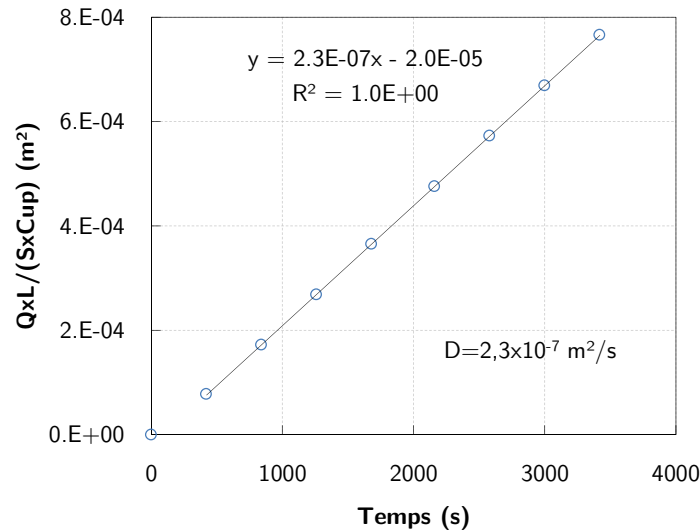


Fig 4.12– Courbe d'évolution de l'entité « $Q \times L / (S \times C_{up})$ » en régime permanent ; avec Q le volume de CO_2 dans le compartiment aval, L l'épaisseur de l'échantillon, S la surface de l'échantillon et C_{up} la concentration en amont en CO_2

4.5.3.3 Comparaison des trois méthodes

La détermination des coefficients de diffusion en régime stationnaire et en régime non stationnaire avec mesure en continu donne des résultats similaires à celui obtenu par analyse inverse sur une pâte de ciment C5 ($D = 2,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$). Bien que chacune de ces deux méthodes donne un coefficient de diffusion sensiblement le même, elles ont chacune des avantages et des inconvénients en fonction du type de matériau à étudier. Le protocole aux mesures ponctuelles à l'aval sans purge du compartiment convient mieux aux matériaux à forte diffusivité. Pour les matériaux à faible diffusivité, l'analyseur présente cet inconvénient de diluer dans les circuits de mesure la concentration à l'aval qui demeurera toujours faible. C'est pourquoi la meilleure solution à adopter avec notre équipement nous semble être le protocole que nous avons proposé dans la première partie de ce chapitre.

4.5.4 Comparaison avec la littérature

Il y a assez peu de résultats dans la littérature sur le coefficient de diffusion du CO_2 des matériaux cimentaires. Les études de la diffusion sont plus couramment menées avec des gaz « neutres » comme H_2 ou O_2 . Pour pouvoir comparer les coefficients de diffusion indépendamment du type de gaz, on peut se ramener au ratio du coefficient de diffusion du matériau D et du coefficient de diffusion du gaz dans l'air D_0 .

Nous avons compilé sur la figure 4.13 des coefficients relatifs D/D_0 déterminés pour des pâtes avec un degré de saturation nul à quasiment nul (notons que l'état hydrique des matériaux n'est pas souvent précisé dans la littérature). Les coefficients provenant de [Sercombe *et al*, 2007 ; Vu,

2009 ;Boher, 2013] ont été déterminés avec une même cellule de diffusion, développée au CEA, avec un gaz autre que le CO₂. Les coefficients des autres références ont été déterminés avec du CO₂. Sur la même figure a été tracée l'évolution du coefficient donné par le modèle de [Thiery, 2005] donné au chapitre 1 (équation 1.25).

Les coefficients obtenus avec la cellule développée pendant nos travaux sont dans l'ensemble les plus faibles, du moins comparés aux coefficients obtenus avec la cellule du CEA. Néanmoins, les coefficients obtenus avec une diffusion de CO₂ sont relativement proches.

La comparaison de toutes ces données est bien sûr délicate car elles concernent des pâtes formulées avec différents types de liants et différents degrés de carbonatation. Nous verrons au chapitre suivant que ce sont deux paramètres qui affectent fortement le coefficient de diffusion.

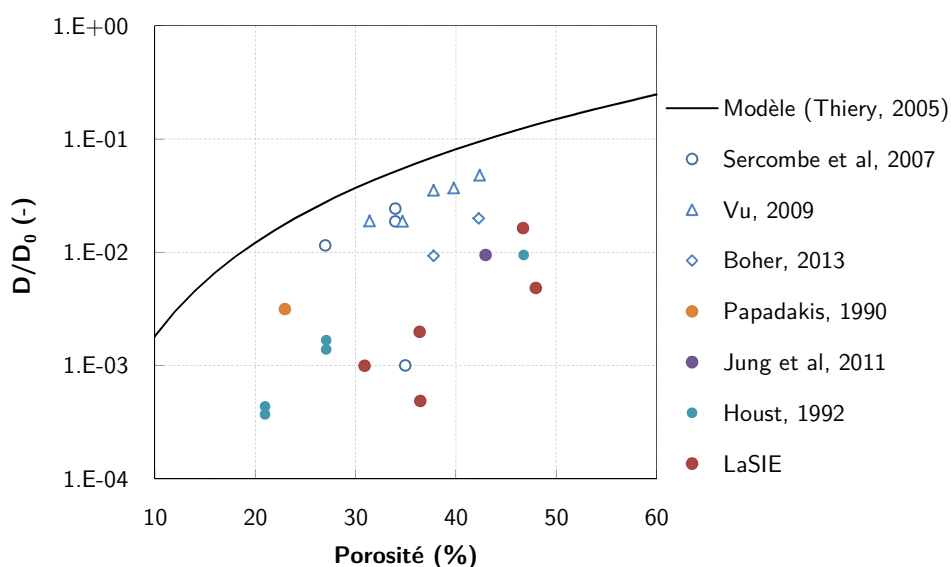


Fig 4.13– Coefficient de diffusion relatif en fonction de la porosité pour différentes sources de la littérature

4.6 Conclusion

Ce chapitre retrace le développement d'un dispositif de mesure du coefficient de diffusion du dioxyde de carbone au sein de matériaux poreux de construction. La cellule de diffusion a été conçue en se fondant sur les dispositifs expérimentaux d'études de transferts de masse analogues (diffusion des chlorures et transfert d'humidité), de la littérature, mais aussi développés dans notre laboratoire.

Les caractéristiques de l'équipement d'analyse du CO_2 appuient en faveur de notre premier choix, à savoir une exploitation par mesures ponctuelles à l'aval en circuit fermé. Ce sera le protocole qui sera principalement exploité dans la suite de ce travail afin de conduire d'autres investigations, notamment des études sur l'influence potentielle de différents paramètres intervenant au cours du transport du CO_2 dans les matériaux cimentaires et leur carbonatation en étude en laboratoire ou en conditions naturelles . Ces différentes investigations feront l'objet du chapitre suivant.

Ce dispositif est bien évidemment évolutif et perfectible : il peut être enrichi par un complément d'instrumentation, comme des sondes de mesure de concentration en CO_2 qui permette une mesure en continu sans induire de phénomène convectif.

Chapitre 5

Etude du coefficient de diffusion du CO_2 : *Influence de la carbonatation et du prétraitement thermique*

5.1 Introduction

Le dispositif expérimental, présenté au chapitre 4, nous permet de mesurer le coefficient de diffusion de matériaux cimentaires. Cette propriété de transfert est abordée, dans ce nouveau chapitre, par le biais d'une étude paramétrique sur pâtes de ciment dont l'objectif est de mettre en évidence l'influence de la composition (rapport E/L et nature du liant), du prétraitement thermique (étuvage à 105°C ou à 45°C) et par conséquent le degré de saturation en eau. On s'intéresse également à l'influence d'une carbonatation accélérée. Après une présentation du programme expérimental, nous exposons et analysons les résultats obtenus.

5.2 Programme expérimental

5.2.1 Matériaux et programme

Cette campagne expérimentale a été menée sur les cinq pâtes présentées au chapitre 2 : les pâtes au ciment CEM I (C3, C4 et C5) et les pâtes au laitier (L3 et L5). Les échantillons utilisés pour l'étude sont de forme cylindrique de 30 mm de diamètre et des épaisseurs allant de 5 à 10 mm selon la formulation et les besoins de l'essai.

Les dimensions des échantillons résultent des contraintes imposées par le banc de mesure et le protocole expérimental, mais également de la méthode de détermination du coefficient de diffusion. D'une part, les échantillons doivent être suffisamment épais pour supporter l'effort de compression produit par le vissage qui est nécessaire à l'étanchéité entre les compartiments (des échantillons de pâtes de moins de 5 mm sont assez fragiles). D'autre part, ils doivent être suffisamment fins pour ne pas entraîner des durées d'essai trop importantes qui ne nous assurent pas des résultats hors des incertitudes de notre matériel de mesure. La figure 5.1 synthétise le programme expérimental. Nous étudions l'influence de plusieurs paramètres sur le coefficient de diffusion : la composition (E/L et nature du liant), le préconditionnement (105°C ou 45°C) et la carbonatation (en condition accélérée).

La comparaison de pâtes que le mode cure et les durées de maturation opposent peut sembler *a priori* inappropriée, mais nous avons montré au chapitre 3 § 3.2.1 que l'hydratation des liants de tous nos matériaux était bien avancée. Dans la suite, nous supposons donc que les tendances observées ne résultent pas de différences de maturité.

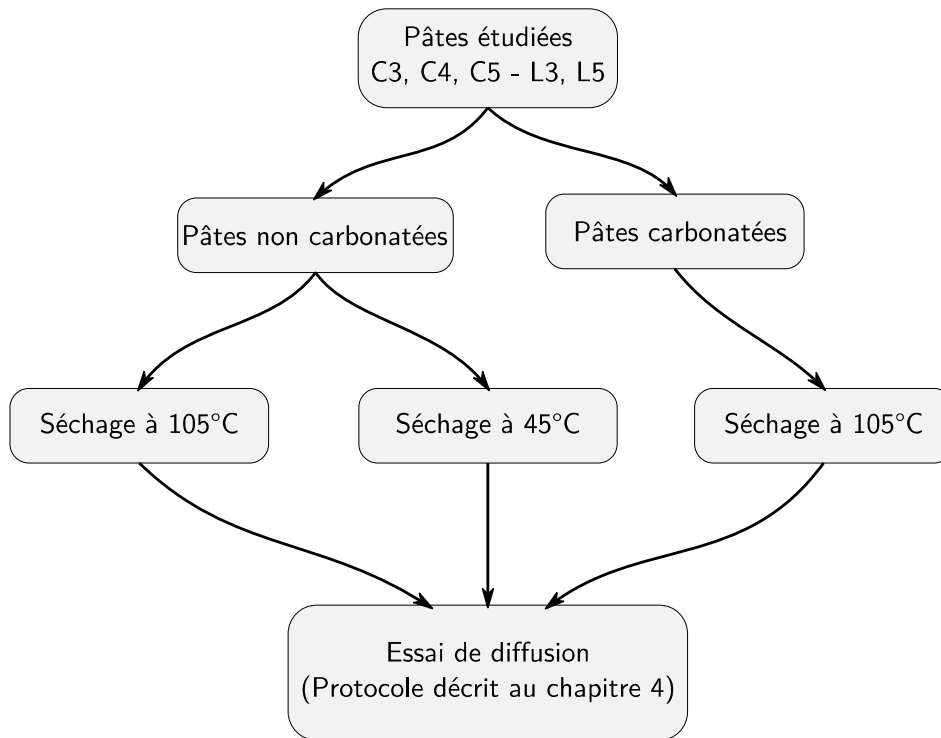


FIG. 5.1 – Synopsis du programme expérimental.

5.2.2 Préparation des échantillons testés

5.2.2.1 Prétraitement à 105°C

La campagne de diffusion sur des matériaux que nous considérerons secs nécessite au préalable un prétraitement thermique.

Il est identique à celui appliqué dans le protocole de détermination de la porosité accessible à l'eau (chapitre 2 § 2.3.2). Avant d'être séchés en étuve, les échantillons sont saturés sous vide dans dessiccateur dont la pression absolue de consigne est 25 mbars. Cette étape garantit un état initial identique pour tous les matériaux et permet, après l'étuvage à 105°C, de déterminer la porosité propre à chaque échantillon. L'équilibre hydrique des matériaux est considéré atteint si la variation de masse relative entre deux pesées espacées de 24h est inférieure à 0,05%. Pour un matériau donné, on détermine la perte de masse moyenne à 105°C, notée $PdM_{105^{\circ}C}$, relative à la masse d'un échantillon saturé. À la fin du préconditionnement, un anneau de résine est coulé autour des corps d'épreuve puis ils sont placés dans un dessiccateur contenant du gel de silice pour préserver leur état sec.

Le séchage à 105°C n'est pas sans effet sur la microstructure des matériaux les conséquences inhérentes à ce dernier ayant déjà fait l'objet d'une discussion au chapitre 3 § 3.2.3. Cependant, les alternatives à ce type de préconditionnement nécessitent des durées plus longues. C'est donc

un compromis entre la durée du préconditionnement et les effets sur la microstructure qui nous a orientés vers ce prétraitement thermique qui constituera notre référence « sèche ».

5.2.2.2 Prétraitement à 45°C

Le but de ce prétraitement est de mettre en lumière l'effet de la saturation sur la diffusion. À l'instar du prétraitement à 105°C, les échantillons sont initialement saturés en eau sous vide (on mesure leur masse $m_{\text{éch.sat}}$) puis sont placés dans une étuve ventilée à $45^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Les cinétiques de séchage sont suivies par pesée des échantillons et l'équilibre hydrique est supposé atteint lorsque la variation de masse entre deux pesées espacées de 24h n'excède pas 0,05%. La masse saturée de l'échantillon ainsi que les pertes de masse à 105°C et 45°C permettent le calcul du degré de saturation tel que présenté par l'équation 5.1:

$$S = \frac{m_{\text{éch.45}^{\circ}\text{C}} + m_{\text{éch.sat}} (\text{PdM}_{105^{\circ}\text{C}} - 1)}{m_{\text{éch.sat}} \cdot \text{PdM}_{105^{\circ}\text{C}}} \quad (5.1)$$

avec : $m_{\text{éch.45}^{\circ}\text{C}}$ [g] la masse de l'échantillon séché à 45°C ; $m_{\text{éch.sat}}$ [g] la masse de l'échantillon saturé ; $\text{PdM}_{105^{\circ}\text{C}}$ [-] perte de masse à 105°C relative à la masse de l'échantillon saturé.

À la fin du prétraitement, un anneau de résine est coulé autour des corps d'épreuve. Entre deux essais, les échantillons sont replacés dans l'étuve à 45°C. Les questions déjà évoquées sur le séchage à 105°C se réitèrent également sur le prétraitement à 45°C. Pour des raisons pratiques nous supposons qu'une conservation prolongée dans une telle ambiance n'altère pas la microstructure du matériau.

5.2.2.3 Protocole de carbonatation des échantillons

Notre objectif est de carbonater totalement les matériaux pour étudier l'influence de la carbonatation sur le coefficient de diffusion. Pour cela, les échantillons ont été placés dans une enceinte de carbonatation accélérée remplie à $50 \pm 5\%$ de CO_2 (concentration de la norme XP P 18-458) dans une salle à environ 20°C. L'intérieure de l'enceinte a été maintenue par une solution saline de nitrate de magnésium à 53,5% HR, plutôt qu'à 65% HR comme préconisée dans la norme française. Des essais préliminaires nous ont montré que la cinétique de carbonatation des pâtes de faibles E/L est plus rapide à 53,5% qu'à 65% HR.

La concentration en CO_2 est régulée par une électrovanne reliant l'enceinte à une bouteille de CO_2 (100%) et contrôlée par un analyseur de gaz mesurant en continu le contenu en CO_2 . Toutes les surpressions de gaz au moment de l'injection du gaz sont évacuées grâce à un bulleur.

Avant la mise en enceinte de carbonatation, les échantillons ont subi un préconditionnement, destiné à diminuer leur degré de saturation et permettre la diffusion du CO_2 en phase gazeuse. Deux méthodes, choisies à l'issue d'essais préliminaires, ont été utilisées, pour les pâtes C3, C4 et L3 d'une part, et les pâtes C5 et L5 d'autre part.



FIG. 5.2 – Enceinte de carbonatation accélérée

- **Méthode de préconditionnement des pâtes « C3, C4 et L3 »**

Un étuvage à $40 \pm 5^\circ\text{C}$ est souvent préconisé, par exemple pendant 2 jours selon les recommandations « GranDuBé » [GranDuBé, 2007] et pendant 14 jours selon la norme XP P 18-458 [XP P 18-458, 2008]. Une première campagne nous a montré qu'un étuvage à cette température, de 2 ou 14 jours, avait tendance à trop assécher les échantillons et à limiter leur carbonatation [Purbosari, 2012].

Pour éviter ce phénomène, nous avons opté pour un autre protocole. Les échantillons, initialement saturés en eau, ont été placés dans un dessiccateur à 53% HR. Pour accélérer le séchage, ce dernier a été mis dans une étuve à $40 \pm 5^\circ\text{C}$. Les pertes de masse ont été suivies par des pesées régulières et le critère d'arrêt fixé a été l'obtention d'un degré de saturation moyen de 50%. Certes, un tel protocole est plus long qu'un étuvage simple (sans contrôle de l'humidité dans l'étuve), mais on espère ainsi garantir un degré de saturation favorable à la carbonatation, ni trop élevé, ni trop faible.

- **Méthode de préconditionnement des pâtes « C5 et L5 »**

Une campagne préliminaire sur les pâtes C5 et L5 nous a montré que leur carbonatation, à l'issue d'un étuvage simple de 2 jours à $40 \pm 5^\circ\text{C}$, pouvait se faire sans les biais observés pour les autres pâtes [De La Biche, 2014]. Nous avons donc retenu pour ces deux pâtes ce protocole simple.

- **Suivi de la carbonatation**

Après la phase de conditionnement, les échantillons sont placés dans l'enceinte et les cinétiques de carbonatation sont observées à travers un suivi de masse réalisé par pesées régulières de chaque échantillon. Le tableau 5.1 récapitule les différents protocoles.

TAB. 5.1-Tableau récapitulatif des différents protocoles utilisés

Formulations	C5 / L5	C3 / C4 / L3
Dimension des échantillons		
Diamètre	32 mm	30 mm
Epaisseur	10 mm	4-5 mm
Sens de carbonatation	Unidirectionnel	Unidirectionnel
Préconditionnement		
Température	45°C	45°C
HR étuve	~12%	53% (avec dessiccateur)
Durée	2 jours	Jusqu'à l'obtention d'un Sr moyen de 50%
Taux de CO ₂	50%	50%
Température de carbonatation	20°C	20°C
HR de l'enceinte de carbonatation	53%	53%
Suivi de la progression de la carbonatation	Variation de masse	Variation de masse
Vérification de la carbonatation en fin d'essai	ATG	ATG

5.3 Résultats et discussions

5.3.1 Coefficient de diffusion des pâtes séchées à 105°C

5.3.1.1 Résultats de l'étuvage

La figure 5.3 présente les pertes de masse par composition obtenues en moyenne après l'étuvage à 105°C ($PdM_{105^{\circ}C}$). Les résultats indiquent bien une augmentation de la quantité d'eau évaporable avec le rapport E/L. Les pâtes C5 et L5 confectionnées sur la base du même rapport volumique Eau/Liant présentent les mêmes valeurs moyennes de perte de masse, ce qui n'est pas le cas des pâtes C3 et L3. Cette dernière présente une perte de masse plus élevée que celle de la pâte C3, mais équivalente à celle de la pâte C4. On retrouve donc les tendances observées pour les porosités accessibles à l'eau (chapitre 3 § 3.2.2.1).

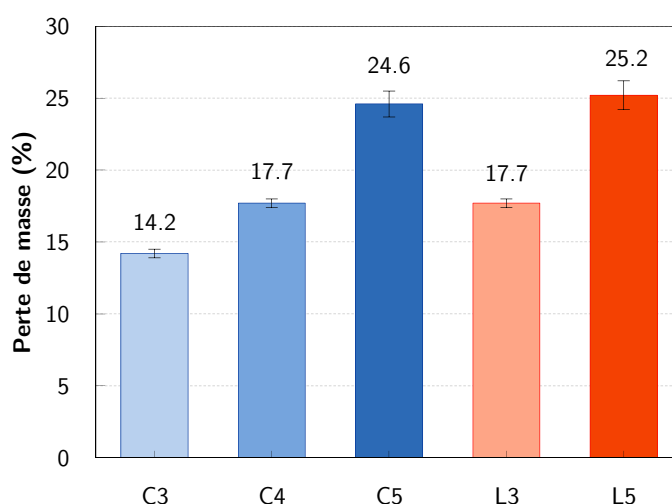


FIG. 5.3 – Pertes de masse moyennes en fin d'étuvage à 105°C.

5.3.1.2 Influence de la composition sur le coefficient de diffusion (rapport E/L et nature du liant)

La diffusion est un phénomène de transfert lié à la topologie du réseau poreux qui est elle-même conditionnée par le rapport E/L et la nature du liant. Les échantillons utilisés dans cette campagne expérimentale sont non carbonatés et secs. La figure 5.4 présente les coefficients de diffusion mesurés pour les différentes pâtes. Nous pouvons remarquer une évolution des coefficients de diffusion en fonction du rapport E/L qui est cohérente avec l'augmentation de l'espace poreux disponible à la diffusion en fonction de ce paramètre (*cf.* résultats de porosité du chapitre 3 § 3.2.2.1).

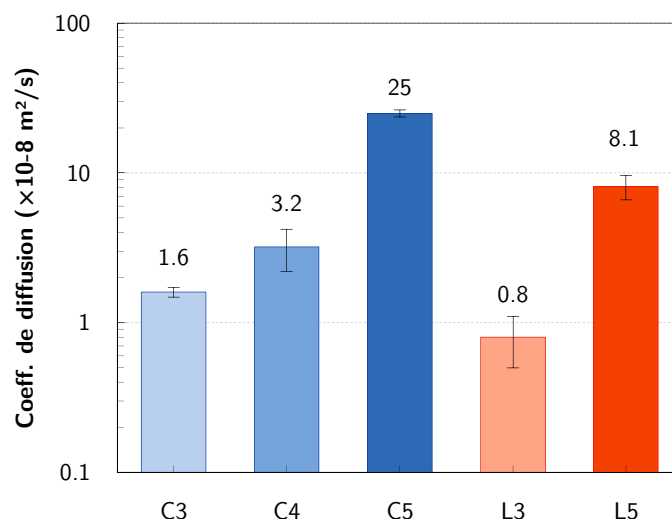


FIG. 5.4 – Coefficient de diffusion après prétraitement à 105°C

Le coefficient de diffusion de la pâte C4 est 2fois plus grand que celui de la formulation C3 et 8fois plus faible que celui de la pâte C5. L'écart entre les coefficients est croissant pour deux rapports E/L successifs. [Chaussadent *et al.*, 2001] dans leur étude sur l'influence du rapport E/L sur l'hydratation et la microstructure observent un changement de comportement pour des valeurs de rapports E/L proches de 0,4. Cette valeur représente le seuil de percolation de l'eau dans le réseau capillaire. Ce changement textural pourrait expliquer l'accroissement d'un facteur 16 entre les coefficients de diffusion des pâtes C3-C5. L'absence de rapport E/L intermédiaire ne nous permet de tirer aucune conclusion sur les matériaux contenant du laitier. Mais nous pouvons observer des tendances similaires aux compositions de référence avec des coefficients qui augmentent d'un facteur 10 entre le L3 et L5.

Destinées à la comparaison des propriétés de transfert, les pâtes avec du laitier ont été formulées de sorte à avoir une porosité initiale identique à celle des matériaux de référence. Les pâtes au laitier (L3 et L5) présentent des coefficients 2 à 3 fois plus faibles que ceux de leurs références respectives (C3 et C5). Ces résultats peuvent être analysés à travers la porosité et la structure poreuse des matériaux (*cf.* chapitre 3 § 3.2.2).

5.3.1.3 Corrélation entre coefficient de diffusion et structure poreuse

La figure 5.5 met en relation le coefficient de diffusion et la porosité accessible à l'eau des pâtes étudiées. Nous avons jugé intéressant de placer également sur cette représentation les résultats obtenus pour les échantillons de pierres calcaires. En effet, il apparaît ainsi clairement que la porosité n'est pas un paramètre suffisant pour prédire la propriété de transfert. Dans l'ensemble, les pierres calcaires ont des porosités plus faibles que celles des pâtes pour des coefficients de diffusion au moins égaux. De même, les pâtes au laitier présentent des coefficients plus faibles que les pâtes au ciment de même porosité.

On note toute de même une certaine corrélation entre porosité et coefficient de diffusion pour une même famille de matériau (pierres calcaire / pâtes CEM I / pâtes laitier), même si le nombre de résultats est trop restreint pour en déduire une quelconque relation empirique entre les deux propriétés.

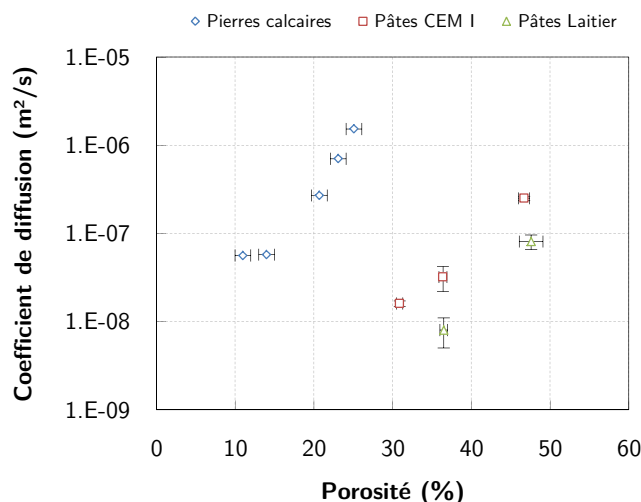


FIG. 5.5 – Coefficients de diffusion en fonction de la porosité accessible à l'eau.

L'absence de corrélation générale entre porosité et coefficient de diffusion s'explique par les différences de structure poreuse entre familles de matériaux, comme le montre la figure 5.6 qui donne les distributions poreuses obtenues par intrusion de mercure et les isothermes de désorption avec un exemple par famille de matériau. Plus la structure poreuse est grossière, plus le coefficient de diffusion est élevé. Une structure poreuse grossière signifie a priori une meilleure connectivité des pores et une tortuosité plus faible.

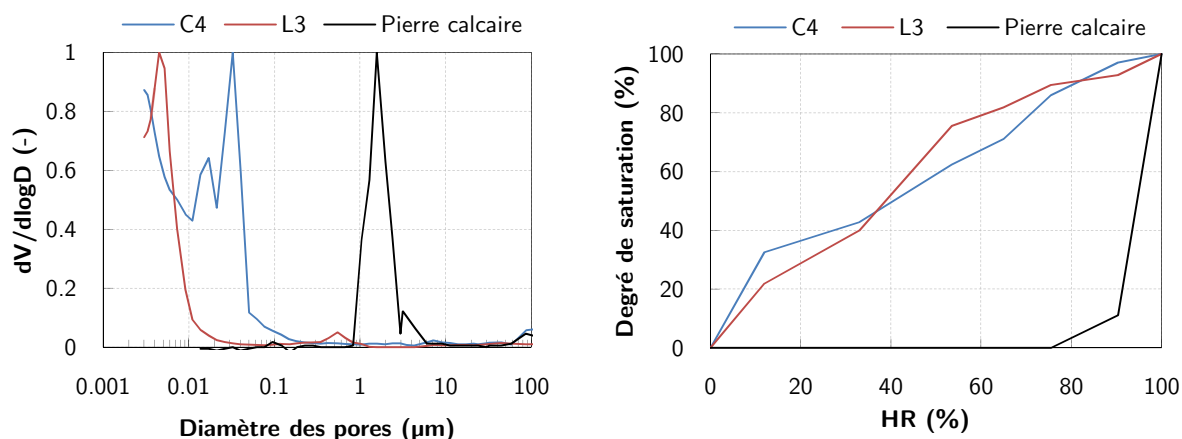


FIG. 5.6 – Distribution poreuse obtenues par intrusion de mercure à gauche et isotherme de désorption à droite, des pâtes C4 et L3 et d'une pierre calcaire.

La porosimétrie par intrusion de mercure peut nous donner une indication sur la connectivité de la porosité. La figure 5.7 montre les courbes d'intrusion/extrusion de mercure. À la fin de l'extrusion de mercure, un certain volume de mercure reste piégé au sein de la porosité. On

associe souvent un piégeage important à une faible connectivité [Auroy, 2014 ; Morandea, 2013].

Le volume de mercure piégé, relatif au volume total introduit, est quasiment identique pour les pâtes C3 et L3. On pourrait en déduire que leurs connectivités sont proches. Rappelons néanmoins que la pâte L3 est plus poreuse que la pâte C3. Sa porosité est environ égale à celle de la pâte C4. À porosité égale, les pâtes L3 et C4 emprisonnent en revanche des quantités de mercure différentes. La pâte L3 apparaît donc comme moins connectée.

Au final, il nous faut tout de même nuancer cette analyse des résultats au regard de ceux obtenus par intrusion de mercure. De fait, les échantillons testés en diffusion ont été étuvés à 105°C, au contraire des échantillons testés en porosimétrie « mercure » qui n'ont été séchés qu'à 45°C sous vide. La microstructure des matériaux peut être modifiée par leur préconditionnement.

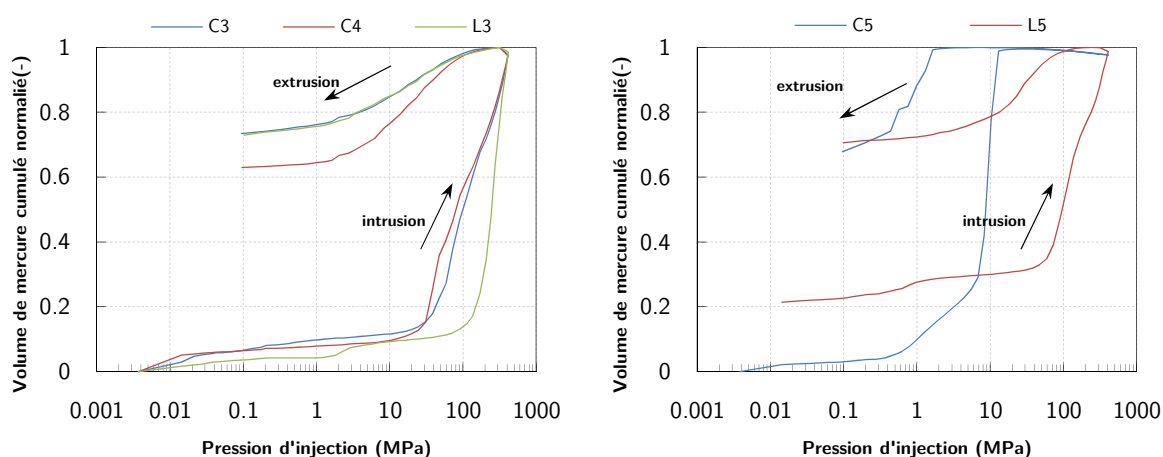


FIG. 5.7 – Courbes d'intrusion puis extrusion de mercure.

5.3.1.4 Comparaison entre coefficient de diffusion et perméabilité à l'air

Nous avons mis en relation sur la figure 5.8 la perméabilité à l'air des pâtes (cf. chapitre 2 § 3.2.4) et leur coefficient de diffusion du CO₂. On observe une bonne corrélation entre ces deux propriétés, même si le nombre limité de résultats nous oblige à relativiser ce résultat. En outre, le phénomène de transfert par perméation est plus dépendant de la taille des pores que celui par diffusion. En effet, la vitesse d'écoulement due à une différence de pressions dans un capillaire n'est pas constante dans la section (vitesse plus élevée au centre qu'à la paroi). Au contraire, la vitesse des particules qui diffusent est plus homogène dans la section.

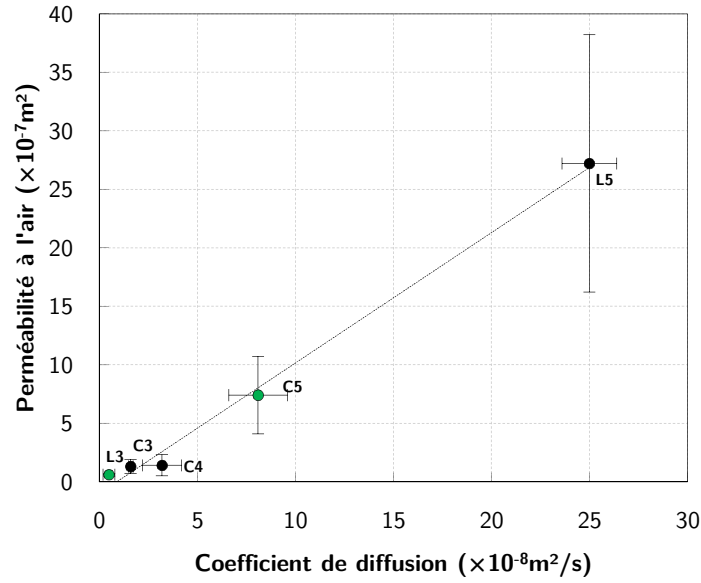


FIG. 5.8 – Perméabilité à l'air en fonction du coefficient de diffusion

5.3.2 Influence de l'état hydrique sur la diffusion

5.3.2.1 Résultats du préconditionnement

La figure 5.9 présente les valeurs de perte de masse obtenues à l'issue du prétraitement à 45°C mené uniquement sur les pâtes C3, C4 et L3. Les pertes de masse sont évidemment moins élevées à 45°C qu'à 105°C. Sur la figure 5.9, ont été représentées également les pertes de masse mesurées à l'équilibre à 20°C et 12%HR (échantillons utilisés pour la détermination des isothermes de désorption). On remarque que les pertes de masse sont proches pour ces deux conditions ambiantes. On en déduit que le degré de saturation moyen des disques séchés à 45°C doit être proche de celui obtenu à l'humidité de 12% à 20°C.

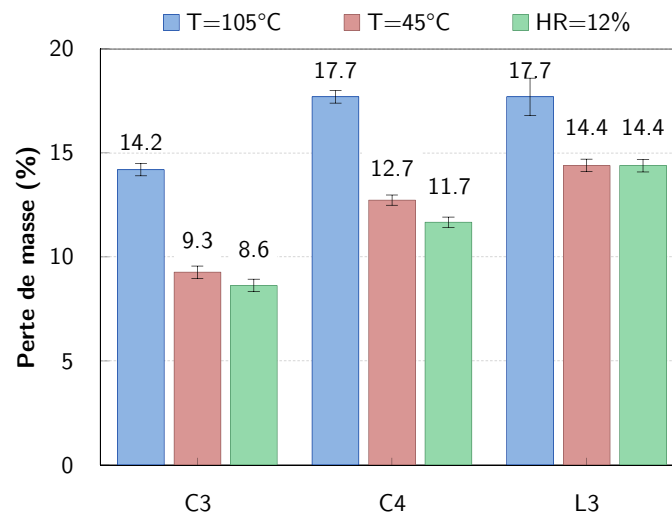


FIG. 5.9 – Pertes de masse à 105°C, à 45°C et à 20°C / 12% HR

La figure 5.10 présente les degrés de saturation déterminés après étuvage à 45°C avec la relation (5.1). La figure 5.11 présente l'évolution temporelle de la masse et du degré de saturation pour le même préconditionnement (séchage à 45°C).

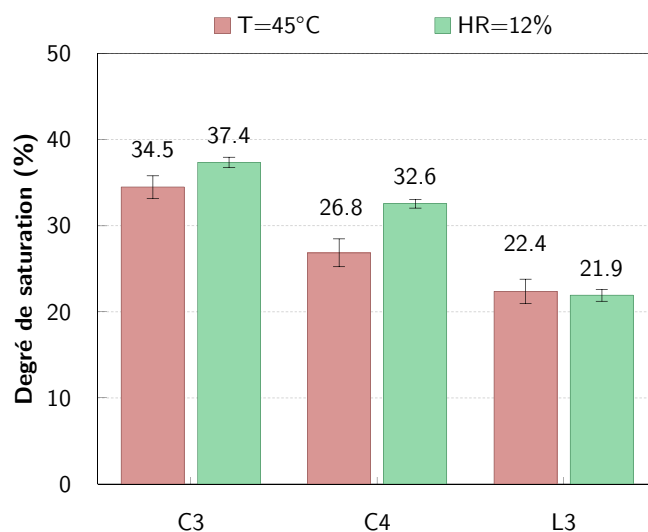


FIG. 5.10 – Degré de saturation après préconditionnement à 45°C et à l'équilibre à 12%HR et 20°C

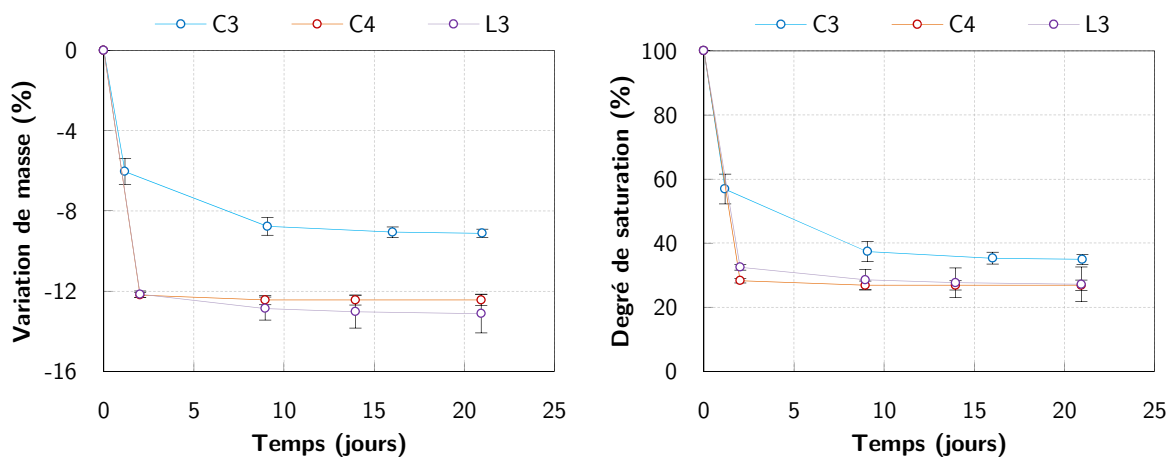


FIG. 5.11 – Variation de masse (à gauche) et degré de saturation en fonction du temps (à droite) des échantillons séchés à 45°C

5.3.2.2 Comparaison des coefficients de diffusion des échantillons étuvés à 45°C et à 105°C

En considérant notre référence sèche à 105°C, les échantillons ayant subi un prétraitement à 45°C ont des coefficients de diffusion plus faibles. Cela s'explique d'abord par le degré de saturation non nul après l'étuvage à 45°C [Vilani *et al.*, 2015].

[Sercombe *et al.*, 2007] n'observent quasiment pas de variation du coefficient de diffusion gazeux pour des degrés de saturation variant entre 0 et 50%. Ce n'est pas le cas dans notre étude. Certes, les auteurs ne travaillent pas avec du CO₂. Mais on peut s'interroger dans notre cas sur l'état de la structure poreuse des matériaux : étuvés à 105°C, les échantillons présentent sans doute un endommagement plus grand que les échantillons étuvés à 45°C. Aucune fissuration n'a néanmoins été observée en surface des échantillons séchés à 105°C.

On remarque que la pâte au laitier présente encore un coefficient de diffusion plus faible que ceux des pâtes au CEM I. En revanche, la différence de coefficient dû au rapport E/C n'est pas marquée après un étuvage à 45°C : les pâtes C3 et C4 ont des coefficients proches, ce qui est paradoxal au regard de leurs porosités et de leurs degrés de saturation respectifs (figure 5.6). La dispersion expérimentale, ici élevée, masque peut-être les différences de coefficient de diffusion. Les travaux de [Sercombe *et al.*, 2007 ;Boher *et al.*, 2013] montrent aussi une dispersion expérimentale qui augmente avec le degré de saturation en eau. Précisons enfin que, même si le degré de saturation des pâtes séchées à 45°C est non nul, aucune carbonatation n'est à suspecter pendant l'essai de diffusion. Nous verrons, au dernier chapitre, qu'à ces teneurs en eau nos pâtes ne se carbonatent pas.

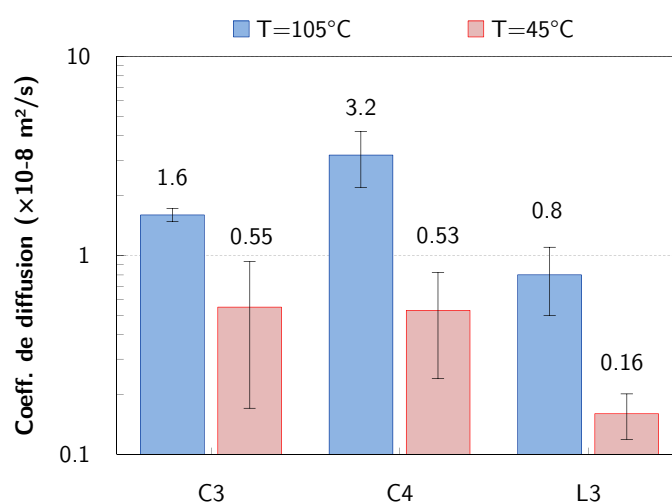


FIG. 5.12 – Coefficient de diffusion après prétraitement à 105°C et 45°C

5.3.3 Influence de la carbonatation sur la diffusion

5.3.3.1 Résultat du préconditionnement hydrique

L'objectif du préconditionnement était de diminuer le degré de saturation en eau des échantillons pour faciliter leur carbonatation. Dans le cas des pâtes C3, C4 et L3, nous avons arrêté cette phase de préconditionnement après 2 mois d'étuvage à 45°C et à une humidité relative de 53,5%. La

figure 5.13a (perte de masse) et la figure 5.13b (degré de saturation moyen) montrent que les pâtes ne sont pas tout à fait à l'équilibre hydrique après cette durée. Le degré de saturation des échantillons de pâtes L3 reste en moyenne élevé, supérieur à 75%, alors que les pâtes C3 et C4 ont des degrés de saturation de l'ordre de 50%.

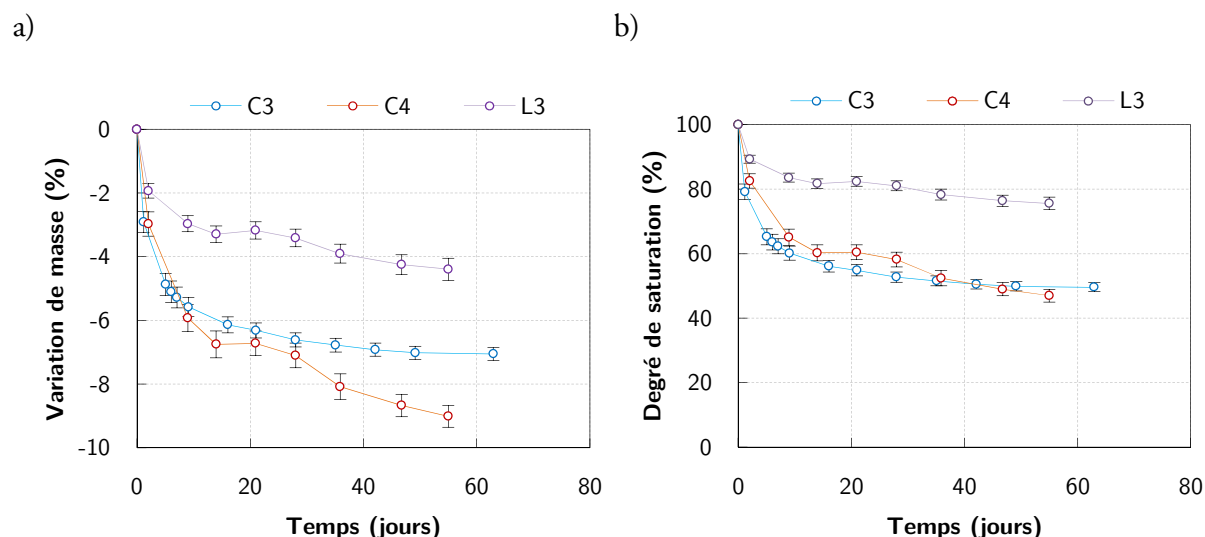


FIG. 5.13 – Cinétique de perte de masse durant le préconditionnement avant la carbonatation + Evolution du degré de saturation durant le préconditionnement

À titre de comparaison, nous donnons sur la figure 5.14 les degrés de saturation après le préconditionnement à 45°C et les degrés déduits des isothermes de désorption à 20°C et 53% HR. Pour les pâtes C3 et C4, le degré de saturation à 45°C est bien plus faible qu'à 20°C. La pâte L3 a la même saturation à 20°C qu'à 45°C (en moyenne), ce qui montre encore que l'équilibre n'est pas atteint à 45°C.

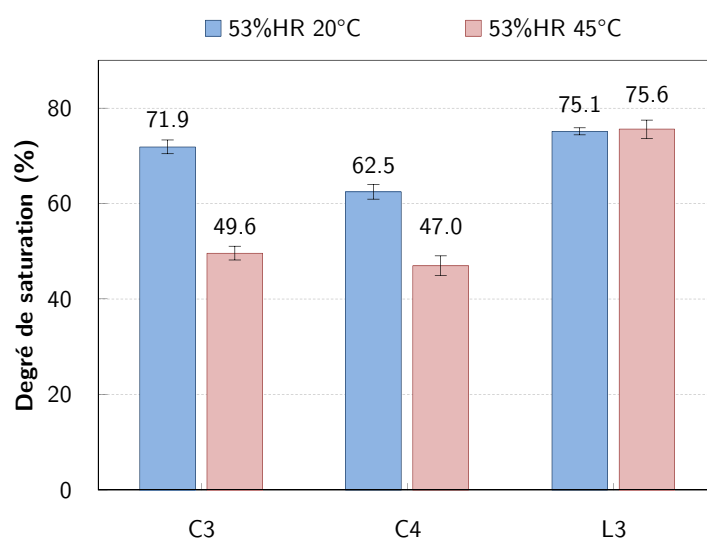


FIG. 5.14 – Comparaison des degrés de saturation à 20°C et 45°C après conservation à 53%HR

Dans le cas des pâtes C5 et L5, un préconditionnement « plus classique » a été fait avec un étuvage à 45°C pendant 2 jours. Après ce traitement, qui n'aboutit bien sûr pas à un équilibre hydrique, les pertes de masse sont respectivement de 4,7% et 4,3% pour C5 et L5.

5.3.3.2 Résultat de la phase de carbonatation

La figure 5.15 montre les gains de masse enregistrés durant la phase de carbonatation des pâtes C3, C4 et L3. Ces gains sont à associer a priori à la fixation du CO₂. Des transferts hydriques sont possibles aussi puisque l'équilibre n'était pas atteint avant la mise en enceinte de carbonatation à 53% HR.

En moins de 20 jours, les masses des pâtes au ciment Portland C3 et C4 se stabilisent, ce qui semble indiquer que la carbonatation est terminée.

La masse de la pâte L3 évolue beaucoup moins vite. C'est la conséquence de son degré de saturation après préconditionnement en moyenne élevé qui doit limiter la diffusion. Comme nous le verrons au chapitre suivant, le suivi de masse pour la pâte n'est pas forcément un bon indicateur car un échange hydrique (séchage) peut se produire en cours de carbonatation. Après 3 mois de carbonatation, nous avons mis fin à celle-ci.

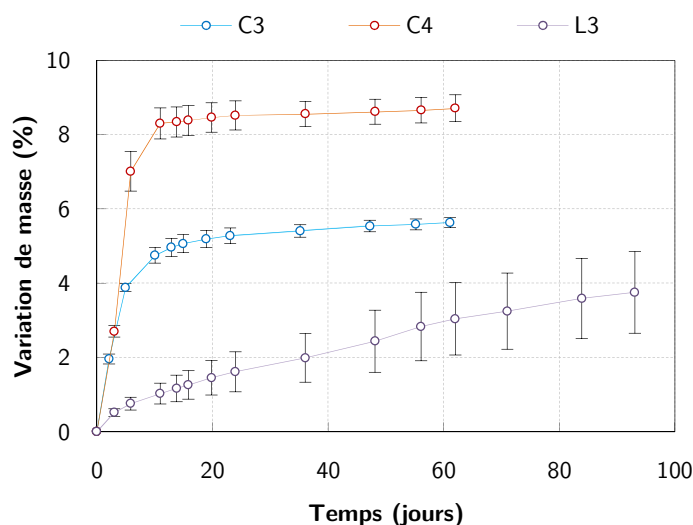


FIG. 5.15 – Variation de masse durant la carbonatation

5.3.3.3 Effet de la carbonatation sur le coefficient de diffusion et la microstructure

Aucun effet systématique de la carbonatation accéléré n'est mis en évidence à l'issue de nos mesures de coefficient de diffusion sur les échantillons carbonatés (figure 5.16). Seule la pâte C5

(voire la pâte C4) voit son coefficient de diffusion diminuer. Les autres pâtes, et notamment les pâtes avec laitier, connaissent une augmentation de coefficient de diffusion.

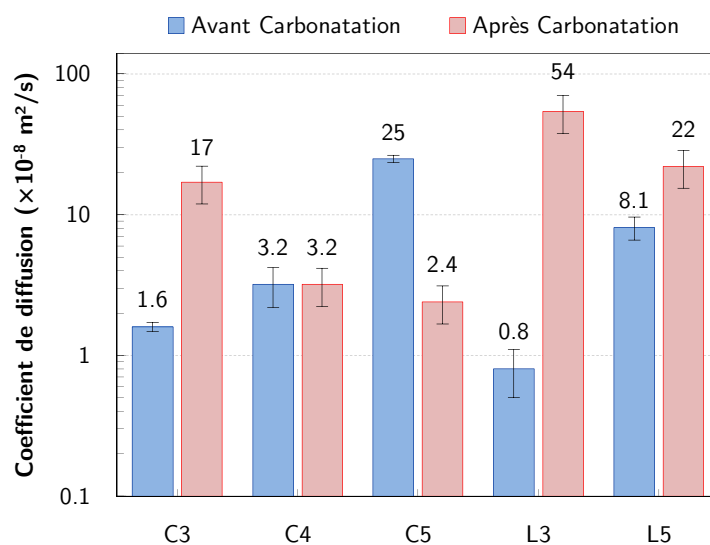


FIG. 5.16 – Comparaison des coefficients de diffusion avant et après carbonation et après traitement thermique à 105°C

C'est d'abord un résultat qui est conforme à d'autres tendances déjà observées. Par exemple, [Auroy *et al.*, 2015] observent une diminution de la perméabilité à l'eau des pâtes au CEM I après carbonation mais une tendance inverse pour des pâtes formulées avec un ciment au laitier (CEM III).

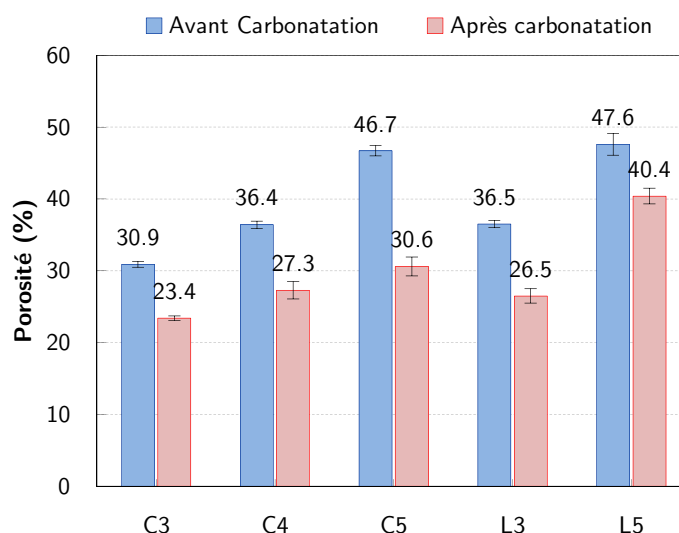


FIG. 5.17 – Comparaison des porosités avant et après carbonation

Analysons ensuite ces résultats au regard de l'évolution des propriétés microstructurales.

- La porosité mesurée est significativement plus faible après carbonatation, quelle que soit la composition (figure 5.17). Même si le colmatage de la porosité par les carbonates de calcium est le plus élevé dans le cas de la pâte C5 (qui voit aussi son coefficient de diffusion diminuer), on ne peut pas corréler les évolutions de porosité et celles du coefficient de diffusion.
- La figure 5.18 montre que l'évolution du coefficient de diffusion peut trouver une explication dans la modification de structure poreuse. En effet, les distributions des pores déduits d'intrusion de mercure sont bien différentes après carbonatation. Dans la plupart des cas, le mode poreux principal est décalé vers de plus petits diamètres mais on voit également apparaître des pores plus grossiers. Cette tendance est très marquée pour les pâtes L3 et L5.

La carbonatation modifie donc profondément la structure poreuse des pâtes. L'effet bénéfique de la diminution de la porosité peut être contrebalancé par l'apparition d'un réseau poreux plus grossier et plus connecté. Les pâtes au laitier semblent être plus sensibles à ce phénomène.

Un dernier phénomène a également une influence non négligeable sur nos résultats : certains échantillons présentent après carbonatation une fissuration bien marquée, visible à l'œil nu. La figure 5.19a donne l'exemple de la pâte L5. Il ne s'agit pas d'un échantillon testé en diffusion mais d'un échantillon un plus épais (de 3 cm de diamètre et d'épaisseur), qui a subi le même protocole de carbonatation accélérée (2 jours à 45°C puis carbonatation à 50% de CO₂ et 65% HR). Cette section obtenue par sciage montre une fissuration qui traverse l'échantillon. La figure 5.19b montre une vue au microscope optique de cette section qui met en évidence des fissures de l'ordre de plusieurs dizaines de µm de large.

En complément, nous avons voulu vérifier que les zones « blanches », qui apparaissent sur la section de la pâte L5, correspondent bien à des zones carbonatées (alors que les zones non carbonatées ont une couleur bleutée, voire noire, d'une pâte au laitier bien hydratée). Pour cela, une analyse au spectromètre Raman a été réalisée sur une surface de 1 mm². La cartographie résultante, montrée sur la figure 5.19c, confirme bien la présence de calcite dans la zone « blanche » étudiée.

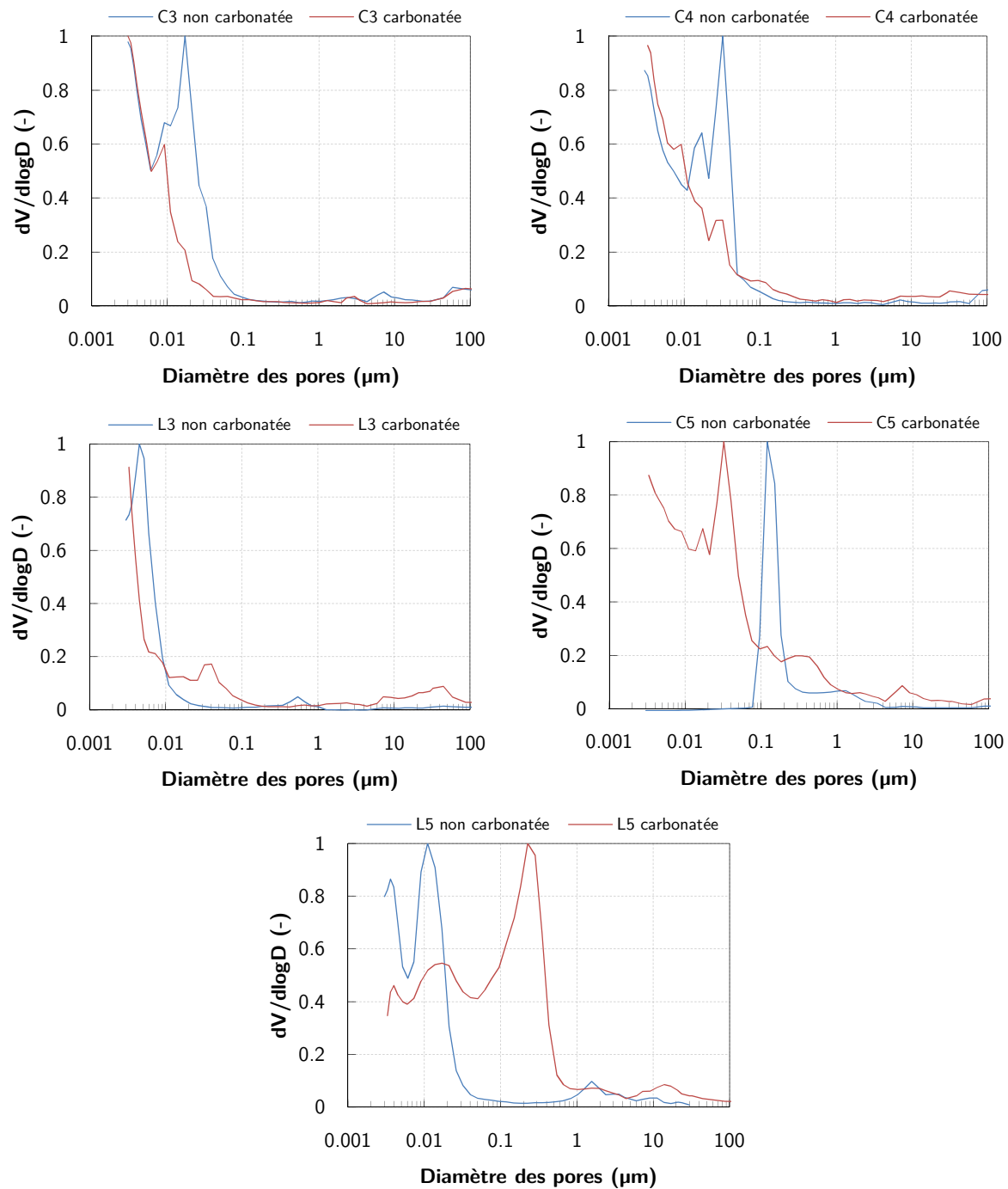


FIG. 5.18 – Comparaison des distributions poreuses obtenues par intrusion de mercure avant et après carbonatation

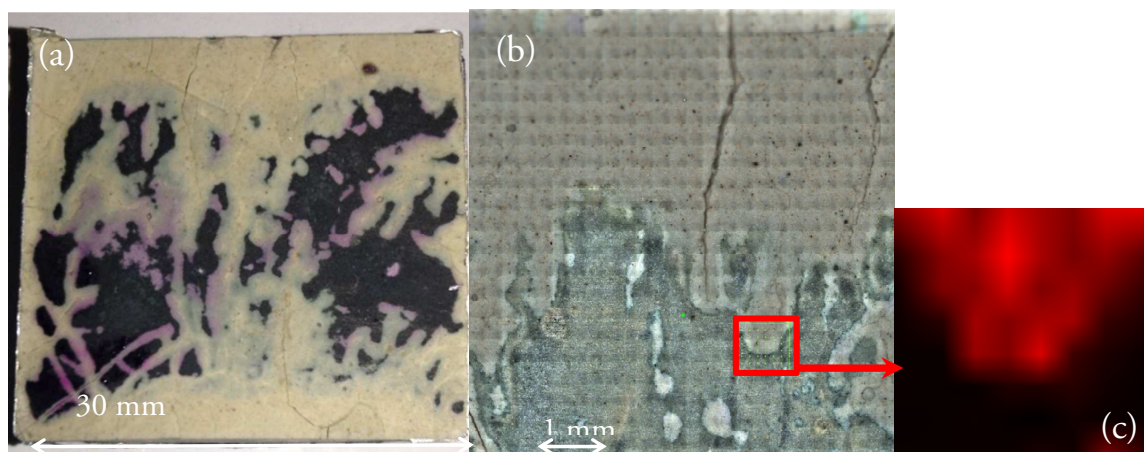


FIG. 5.19 – Image d'une pâte L5 carbonatée. (a) photo ; (b) image observée au microscope du Raman ; (c) cartographie Raman de la zone encadrée en rouge (le CaCO_3 est matérialisé en rouge).

La fissuration de nos échantillons, très marquée pour les pâtes au laitier, est a priori la conséquence du retrait de carbonatation, sans doute conjugué à un retrait hydrique pendant la phase d'étuvage à 105°C qui précède l'essai de diffusion.

5.4 Conclusion

Ce chapitre nous a présenté une étude des propriétés diffusives de pâtes de ciment à travers trois paramètres : la composition, le prétraitement thermique et la carbonatation accélérée.

La campagne a débuté par la détermination du coefficient de diffusion d'échantillons séchés à 105°C. Pour une famille de matériaux donnée (pierre calcaire, pâte au CEM I, pâte au laitier) la porosité donne une bonne indication sur la diffusivité. En revanche, la porosité ne peut être un indicateur général pour la propriété de transfert qui est fortement dépendant de la morphologie de la structure poreuse. Les pâtes formulées avec un fort dosage en laitier sont ainsi moins diffusives que les pâtes au ciment Portland de même porosité.

L'augmentation du degré de saturation que nous obtenons par un prétraitement thermique à 45°C engendre une réduction attendue du coefficient de diffusion, par comparaison à l'étuvage à 105°C. La dispersion des résultats ne permet cependant pas d'extraire une tendance générale.

Bien que toutes les pâtes présentent une réduction de porosité après la carbonatation, nous observons, pour certaines, une augmentation du coefficient de diffusion. Si ces comportements restent délicats à interpréter, ils trouvent sûrement leur origine dans la modification de la microstructure ainsi que dans la fissuration induite par le retrait de carbonatation. Les pâtes au laitier apparaissent comme les plus sensibles aux effets de la carbonatation accélérée, puisque leur coefficient de diffusion connaît la plus forte augmentation. Il nous est difficile de conclure si cet effet est dû à la procédure de carbonatation à forte concentration en CO₂ que nous avons utilisée. D'autres auteurs montrent néanmoins des phénomènes identiques sur d'autres propriétés de transfert, comme la perméabilité, pour des pâtes au laitier carbonatées à des concentrations en CO₂ plus faibles et jugées représentatives de la carbonatation « naturelle » [Auroy *et al.*, 2015].

La campagne expérimentale a été menée sur des matériaux secs ou avec de faibles degrés de saturation en eau. Une perspective immédiate est la mesure de coefficients de diffusion pour des matériaux présentant des teneurs en eau plus élevées, plus représentatives de la situation des ouvrages en béton. Le modèle de diffusion simple, utilisé pour exploiter les concentrations mesurées en aval par analyse inverse, ne sera alors pas suffisant car une bonne partie du CO₂ risque de se fixer chimiquement à la matrice cimentaire en cours d'essai de diffusion. Le modèle devra donc être complété comme suit :

$$\frac{\partial \phi(1-S)C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D(S, \phi) \frac{\partial C}{\partial x} + P(S, C) \quad (5.2)$$

avec: ϕ la porosité, S le degré de saturation en eau, $D(S, \phi)$ le coefficient de diffusion, $P(S, C)$ un terme « puits » pour modéliser la consommation du CO₂ par la carbonatation.

Le chapitre suivant s'intéresse à la caractérisation expérimentale des cinétiques de carbonatation (le terme « puits » de l'équation 5.2) en fonction de l'état hydrique.

Chapitre 6

Influence de l'état hydrique sur la carbonatation accélérée

6.1 Introduction

L'influence de l'état hydrique des matériaux sur la carbonatation a fait l'objet de nombreuses études comme présenté au chapitre 1 §1.4.2.2. La majeure partie a été orientée sur le ciment Portland et très peu se sont intéressées aux autres liants notamment ceux contenant du laitier de haut-fourneau [Drouet, 2010]. De plus, l'influence de l'état hydrique a surtout été étudiée du point de vue de degrés de carbonatation, par l'intermédiaire de profondeurs carbonatées, de variations de masse ou de quantités de CO₂ fixé, mais pas de cinétiques.

Drouet, à travers une analyse critique menée sur différents résultats de la littérature [Verbeck, 1958 ; Papadakis, 1991 ; Roy, 1999 ; Thiéry, 2005], montre que les contradictions entre les résultats résident essentiellement dans les préconditionnements appliqués [Drouet, 2010]. L'atteinte d'un équilibre hydrique entre le matériau et l'ambiance dans laquelle il se trouve est une condition *sine qua non* pour pouvoir étudier l'influence des conditions hydriques sur la carbonatation.

Dans le souci de satisfaire cette condition, nous avons choisi de travailler sur des échantillons de faibles dimensions. On propose ici une méthode originale avec une mise à l'équilibre à différentes HR sur une longue période (échantillons ayant servi à la détermination de l'isotherme) pour garantir une bonne homogénéité du degré de saturation. Nous pouvons ainsi présenter nos résultats en fonction du degré de saturation qui est un paramètre propre au matériau et plus pertinent que l'humidité relative ambiante.

Il est bien connu que le phénomène de carbonatation entraîne une variation de masse de l'échantillon qui y est soumis. Cette variation de masse est la conséquence des modifications physico-chimiques qui s'opèrent durant le processus à savoir la transformation des hydrates en carbonates de calcium et la production d'eau libre. Delmi trouve une bonne corrélation entre gain de masse et profondeur de carbonatation pour un matériau au CEM I équilibré à 65% et carbonaté à cette même HR [Delmi, 2005]. Dans notre étude, nous avons voulu savoir si un simple suivi de masse d'échantillons en cours de carbonatation peut renseigner sur la cinétique, du moins macroscopique, du phénomène.

En outre, nous avons travaillé sur des échantillons de faibles dimensions dans l'espoir de découpler le phénomène « diffusif » du phénomène « chimique ». Dans les travaux présentés au chapitre 5, le découplage s'est fait facilement en utilisant, pour investiguer la seule diffusion, des échantillons secs ou de teneur en eau faible, ne pouvant donc se carbonater (comme nous le verrons dans la suite).

Après l'exposition du programme expérimental, les résultats sont présentés et discutés.

6.2 Programme expérimental

6.2.1 Matériaux et préconditionnement

Cette campagne expérimentale a été axée sur les pâtes C3, C4 et L3. Le protocole de mise à l'équilibre hydrique appliqué est identique à celui employé pour la détermination des isothermes de désorption (chapitre 2 §2.3.4). Nous avons concentré nos travaux sur les cinq humidités relatives suivantes : 12, 33, 53,5, 65 et 90% HR. Aucun échantillon provenant du dessiccateur à 75% HR n'a été utilisé car, d'après les isothermes, la différence de degré de saturation en eau entre 65 et 90% HR n'est pas très élevée, quel que soit le matériau, ce qui laisse supposer une même cinétique de carbonatation.

Pour rappel, les échantillons placés dans les dessiccateurs à différentes HR sont des lamelles de dimensions $40 \times 3 \times 10$ mm. Une fois l'équilibre hydrique atteint, ces lamelles ont été redécoupées « à sec » à l'aide d'une pince coupante en fragments de dimensions $4 \times 3 \times 10$ mm environ, qui ont été directement placés dans des enceintes de carbonatation (comme décrit ci-après). Au total, 375 échantillons ont été mis en carbonatation, c'est-à-dire 25 échantillons par HR et par composition.

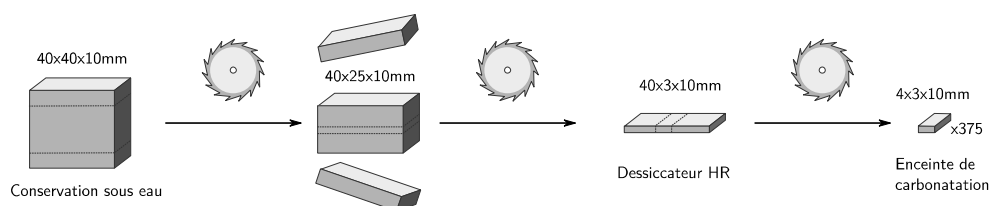


FIG. 6.1 – Processus d'obtention des échantillons destinés à la carbonatation.

6.2.2 Carbonatation

Notre protocole de carbonatation s'appuie, en partie, sur la norme [XP P 18-458, 2008]. Les essais de carbonatation sont conduits pour une concentration en CO_2 de $50 \pm 5\%$ et une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. En lieu et place d'une seule humidité relative (65% HR dans la norme, 50,3% HR dans nos travaux présentés au chapitre 4), les expérimentations sont réalisées aux différentes humidités qui ont servies au préconditionnement des échantillons (12, 33, 53,5, 75 et 90% HR). Dans les enceintes de carbonatation, l'humidité relative est maintenue constante par des solutions salines, déjà présentées au chapitre 2. La concentration en CO_2 des enceintes est régulée grâce à une électrovanne, couplée à un analyseur de gaz, qui relie chaque enceinte de carbonatation à une bouteille de CO_2 . Toute suppression de gaz générée par l'ouverture de l'électrovanne est évacuée par l'intermédiaire d'un bulleur (un manomètre nous permet de contrôler que la pression n'augmente quasiment pas dans l'enceinte).

Les enceintes utilisées sont de volumes relativement faibles (14l – 20l - 68l), ce qui permet un remplissage rapide en CO₂ (15 minutes environ pour atteindre 50% de CO₂ pour la plus volumineuse).

6.2.3 Techniques de suivi de la carbonatation

6.2.3.1 Suivi de masse

Durant la carbonatation, la fixation du CO₂ par la matrice cimentaire engendre un gain de masse que l'on a cherché à mettre en évidence à travers des pesées. À différentes échéances, les échantillons d'un même matériau placés à une HR donnée sont sortis de l'enceinte et pesés. La variation de masse durant la carbonatation est calculée comme suit :

$$\Delta m = \frac{m_t - m_{ini}}{m_{ini}} \quad (6.1)$$

avec : m_t [mg] la masse de l'échantillon à l'échéance de pesée t et m_{ini} [mg] la masse initiale de l'échantillon.

Les pesées ont été réalisées environ 2 fois par semaine pendant les deux premières semaines, puis 1 fois par semaine jusqu'à 6 semaines d'essai. Une dernière pesée a été faite après environ 4,5 mois de carbonatation.

6.2.3.2 Analyse thermogravimétrique

À différentes échéances, un lot de trois échantillons par composition a été retiré de chaque enceinte de carbonatation. Les échantillons sont pesés puis placés dans des flacons contenant une solution alcaline de NaOH/KOH (4,65g/l et 1g/l). Cette solution qui simule la solution interstitielle à un rôle triple. Elle évite la lixiviation du matériau durant la conservation ; elle permet une re-saturation du matériau à pression atmosphérique et protège les échantillons d'une carbonatation supplémentaire qui pourrait être induite par le CO₂ atmosphérique durant la période précédant l'analyse thermogravimétrique.

Les essais thermogravimétriques ont été menés conformément au protocole présenté au chapitre 2 (§2.3.1.1). Juste avant l'essai, les corps d'épreuve, ayant séjourné deux jours au minimum dans la solution de conservation, sont sortis puis pesés. Une pesée hydrostatique est également réalisée pour déterminer leur volume. Les échantillons sont ensuite réduits en poudre dans un mortier en agate. Un mélange homogène de 100 mg, qui représente une fraction allant du tiers à la moitié de la masse de l'échantillon d'origine, est utilisé pour le dosage en hydrates et en carbonate de calcium par ATG.

Remarques sur l'expression des résultats :

Nous avons choisi d'exprimer les quantités mesurées par ATG (CO_2 fixé, CaCO_3 , Ca(OH)_2) en fonction du volume des échantillons, c'est-à-dire sous la forme de concentrations en mol/l ou mg/l. On rencontre dans la littérature d'autres modes d'expression de ce type de résultats. La plus directe est d'exprimer la quantité de Portlandite ou de carbonates en fonction de la prise d'essai passée en thermogravimétrie (en mg/mg). Cette méthode présente très rapidement ses limites, car, si la teneur en CO_2 évolue, la masse de l'échantillon aussi (à cause de la fixation du CO_2 et d'éventuels échanges hydriques). Cette dernière n'est donc pas une grandeur constante, ce qui ne permet pas d'évaluer correctement l'évolution des teneurs des différents minéraux.

Dans le cas d'une présentation sous forme de teneurs, il serait plus judicieux d'exprimer les résultats en fonction d'une masse sèche décarbonatée. Néanmoins, s'il est aisé de calculer la masse de l'échantillon décarbonaté (en soustrayant de la masse de l'échantillon la masse de CO_2 déduite de l'ATG), il est plus difficile de déterminer sa fraction sèche puisque la définition de la température limite entre « eau libre » et « eau liée » est sujette à discussion.

Une autre solution consiste à exprimer les quantités mesurées en fonction de la teneur en liant (en mg/mg de liant). Celle-ci peut être déduite d'un marqueur du liant tel qu'un oxyde (SiO_2 ou Al_2O_3). Mais une telle approche nécessite une analyse chimique, par exemple par ICP-MS, plus coûteuse car à sous-traiter.

Au final, nous retenons l'expression des résultats en fonction du volume des échantillons. Cette méthode repose tout de même sur l'hypothèse que leur volume est constant, c'est-à-dire peu affecté par le retrait de carbonatation.

Le volume des échantillons est obtenu par pesée hydrostatique après saturation à pression atmosphérique dans la solution alcaline de NaOH/KOH pendant au moins deux jours. Cette mesure nous permet également le calcul de la masse volumique apparente. Les concentrations CaCO_3 et Ca(OH)_2 sont calculées avec les équations 2.1 et 2.2 du Chapitre 2.

Signalons aussi que nous présentons dans la suite des résultats d'ATG obtenus avec la méthode dite horizontale (suite à la discussion présentée au chapitre 2).

6.3 Résultats et discussion

6.3.1 Etat initial des matériaux

À l'issue de la mise à l'équilibre hydrique des échantillons, qui aura duré plus d'un an pour certaines ambiances, les pâtes présentent les degrés de saturation rappelés dans le tableau 6.1 (*cf.* chapitre 3).

TAB 6.1 – Degrés de saturation en eau et concentration en CaCO_3 à l'issue de la mise à l'équilibre hydrique à différentes HR

HR [%]	Degré de saturation en eau [%]			Concentration en CaCO_3 [mol/l]		
	C3	C4	L3	C3	C4	L3
12,0	37,4	32,6	21,9	-	-	-
33,0	50,3	42,8	39,9	1,5	1,3	0,7
53,5	72,1	62,4	75,5	0,6	1,0	1,8
65,0	80,5	71,0	81,8	0,7	1,4	0,7
90,4	94,1	97,0	92,9	0,6	0,6	0,8

En plus du degré de saturation, il nous faut aussi connaître l'état initial des matériaux, avant carbonatation accélérée, du point de vue minéralogique. Pour prévenir toute carbonatation pendant la longue période de conditionnement hydrique, des précautions ont été prises en ajoutant de la chaux sodée sous forme de granules dans les dessiccateurs. La fiche technique du produit préconise un renouvellement des granules dans l'enceinte lorsque l'indicateur coloré qu'ils contiennent vire au violet. Bien après le début des expériences, nous avons fait le constat que le virage de l'indicateur coloré était également conditionné par l'humidité de l'enceinte. Au final, nos échantillons de pâtes ont donc subi une carbonatation naturelle que l'on peut donc attribuer au manque de renouvellement de l'absorbeur de CO_2 .

Le tableau 6.1 donne aussi les concentrations initiales en CaCO_3 par composition et par humidité relative après le conditionnement hydrique. Il est difficile de tirer des informations de ces données sur la carbonatation à concentration naturelle en CO_2 . On ne distingue par exemple aucune influence claire de la composition ni de l'humidité ambiante.

6.3.2 Variation de masse pendant la carbonatation

L'ensemble des variations de masse déterminées pendant la carbonatation accélérée est présenté sur la figure 6.2. Une même échelle en ordonnées a été choisie pour permettre la comparaison des matériaux.

Une analyse de ces courbes permet de mettre en évidence les éléments suivants.

- Pour un matériau et une HR donnée, la dispersion des résultats est assez élevée, ce qui témoigne d'une certaine variabilité des échantillons, malgré les précautions prises pour assurer leur homogénéité. On observe cependant des cinétiques et des variations finales significativement différentes selon l'humidité.
- Les variations de masse correspondent à des gains de masse, comme attendu suite à une carbonatation.
- Les gains de masse les plus faibles sont observés pour les échantillons carbonatés à 90% HR. Cela signifie *a priori* une faible carbonatation des échantillons due à un degré de saturation trop élevé pour permettre la diffusion du CO₂ gazeux. Notons tout de même que la prise de masse la plus grande est observée dans le cas de la pâte L3.
- Les trois pâtes présentent des cinétiques de prise de masse très différentes pour une même humidité relative.
- La pâte C3 semble beaucoup moins se carbonater que les autres pâtes. Ce résultat est surprenant, si on se réfère aux paramètres macroscopiques contrôlant la carbonatation (porosité, teneur en produits carbonatables, degré de saturation) qui sont, à première vue, relativement proches pour C3 et C4.
- L'influence de l'humidité relative sur la cinétique de prise de masse est surtout marquée pour la pâte C4, dont l'optimum de HR se situe ici à 53,5%. La variation de masse pour cette pâte est rapide dans la première semaine puis ralentit pour tendre vers un maximum, qui semble témoigner de la fin du processus de carbonatation.
- La pâte L3 connaît une variation de masse plus lente que la pâte C4, presque linéaire en fonction du temps, sans le plafonnement observé pour cette dernière. Au terme de nos mesures, la carbonatation de la pâte L3 ne paraît pas achevée.

Dans les sections suivantes, nous analysons ces résultats au regard de ceux obtenus par ATG.

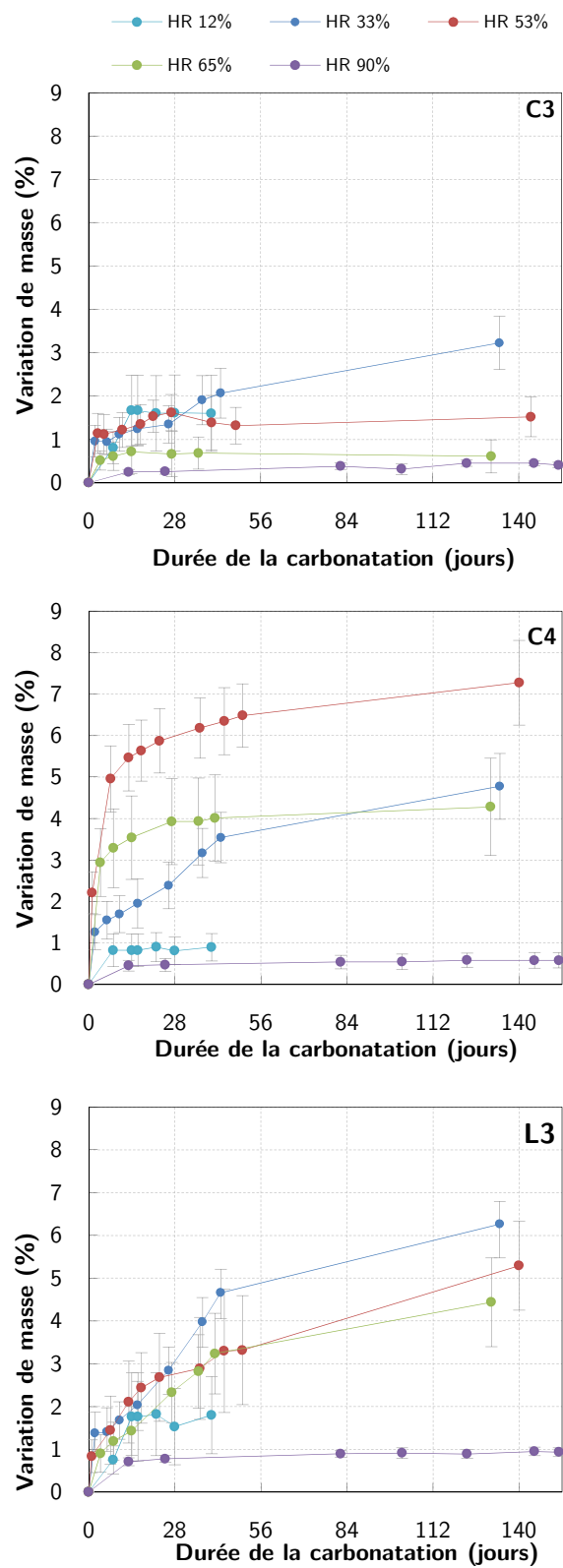


FIG. 6.2 – Variations de masse mesurées durant la carbonatation des pâtes C3, C4 et L3 aux différentes HR investiguées.

La figure 6.3 représente les prises de masse déterminées en fin d'essai, rapportées aux prises de masse maximales ($\Delta m/\Delta m_{\max}$), en fonction de l'humidité relative et du degré de saturation en eau avant carbonatation. Cette représentation permet de mettre en évidence une humidité relative « optimale ». Dans le cas de la pâte C4, on retrouve une HR optimale entre 50% et 60%, comme souvent mis en évidence dans la littérature, e.g. [Verbeck, 1958]. L'optimum pour les pâtes C3 et L3 est plus faible car situé vers 30% HR. L'humidité optimale dépend en fait de la microstructure du matériau. [Drouet, 2010] montre qu'une pâte au ciment CEM V se carbonate plus rapidement aux faibles HR qu'une pâte au ciment Portland, de structure poreuse plus grossière. L'auteur attribue ce comportement à la différence de HR pour obtenir une condensation capillaire au sein de la porosité.

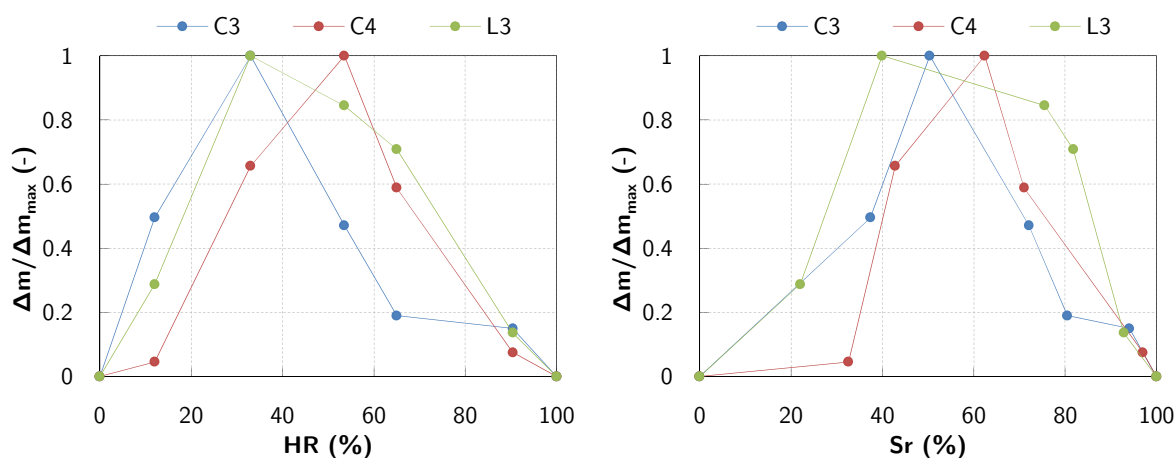


FIG. 6.3 – Optimum de carbonatation relatif à la variation de masse en fonction de l'humidité relative (à gauche) et du degré de saturation (à droite).

6.3.3 Evolution de la minéralogie étudiée par ATG

6.3.3.1 Analyse des courbes DTG

Pour analyser de manière qualitative la carbonatation de nos pâtes, la figure 6.4 présente les courbes DTG à différentes HR déterminées pour différentes durées de carbonatation. Pour faciliter la comparaison des courbes pour une même HR, un décalage sur l'ordonnée à l'origine a été effectué. Nous ne présentons pas les courbes pour HR = 12%, car une seule ATG par composition a été effectuée en fin d'essai de carbonatation, ne mettant en évidence aucune évolution de la DTG (comme dans le cas des résultats à 90% HR).

- Pâte C4 :

L'évolution des DTG est cohérente avec les variations de masse. À 90% HR, la DTG est quasiment la même à l'état initial et à long terme. Au contraire, les DTG à 33, 53,5 et 65% HR connaissent une modification de l'amplitude du pic dans la plage de température caractéristique de la décarbonatation (600°C - 800°C). Notons que ce pic s'élargit vers 600°C. Plus précisément, on peut distinguer, sur la plupart des DTG, deux pics qui se chevauchent plus ou moins. [Thiery, 2005] attribuent ces différents modes de décomposition du CaCO_3 à un

polymorphisme : la phase la plus stable du carbonate (calcite), se décomposant aux plus hautes températures, résulte de la carbonatation de la Portlandite alors que les autres phases (aragonite, vaterite) proviennent de la carbonatation des C-S-H.

Les pics de carbonates plus marqués à 53,5% HR confirment que cette humidité ambiante est « optimale » pour la carbonatation de la pâte C4. Du point de vue de la cinétique, les DTG évoluent principalement durant les premiers jours de carbonatation, ce qui confirme aussi l'évolution rapide de la masse en début d'essai. Le pic de Portlandite ($\sim 400^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$) a tendance à diminuer au cours du temps mais est toujours bien présent, quelle que soit l'ambiance hydrique, aux dernières échéances de mesure. Après plus de 40 jours, la carbonatation de la Portlandite n'est donc pas totale.

- Pâte C3 :

Les pics de CaCO_3 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ évoluent très peu pour la pâte C3, ce qui va dans le sens des faibles variations de masse mesurées. Les changements les plus nets sont observés à 33% HR (ce qui confirme aussi le suivi de masse) : comme pour la pâte C4, on remarque un doublement du mode de décomposition des carbonates de calcium.

- Pâte L3 :

À l'instar de la pâte C4, la pâte L3 voit sa DTG évoluer en cours de carbonatation, excepté à 90% HR. Cependant, la modification de minéralogie est plus lente pour la pâte L3. Par exemple à 53,5% HR, la DTG à 7 jours de la pâte C4 est bien différente de celle à 1 jour. À la même HR, pour la pâte L3, il y a peu de différence entre 1 et 7 jours et il faut attendre 27 jours pour observer clairement un changement de DTG (nous n'avons certes pas de courbe à une échéance intermédiaire).

L'autre différence majeure entre les pâtes L3 et C4 est la plage de températures de décomposition du CaCO_3 . Dans le cas de L3, les carbonates formés se décomposent sur une plage plus étendue et à partir d'une température plus faible : ($450^{\circ}\text{C} - 750^{\circ}\text{C}$) contre ($600^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$). Le pic de décomposition du CaCO_3 a même tendance à se superposer à celui de la Portlandite. On note un second pic moins large autour de 700°C , situé sur la même plage que le pic de la DTG initiale (0 jour).

La décarbonatation à plus faible température de la pâte L3 provient, selon la littérature, d'une forme de carbonate moins stable que la calcite, comme l'aragonite, qui est associée à la carbonatation des C-S-H [Borges *et al.*, 2010], hydrates majoritaires dans cette pâte.

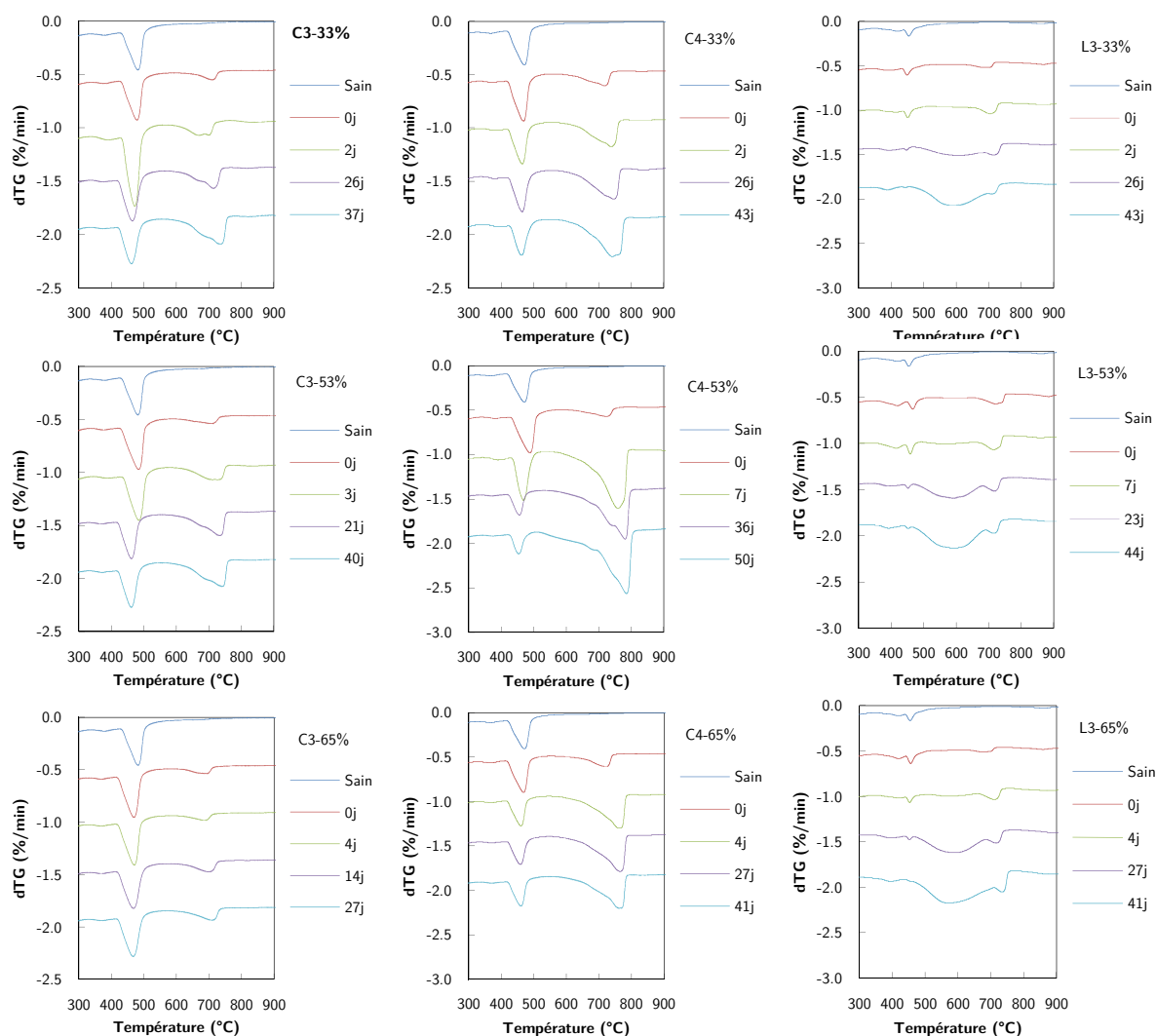


FIG. 6.4 – Thermogrammes DTG aux différentes échéances de prélèvement pour l'ensemble des formulations et l'ensemble des humidités relatives d'étude.

6.3.3.2 Evolution des concentrations en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3

La campagne d'ATG nous permet de tracer l'évolution des concentrations en Portlandite et en carbonate de calcium de nos échantillons à 33, 53,5 et 65% HR (figure 6.5).

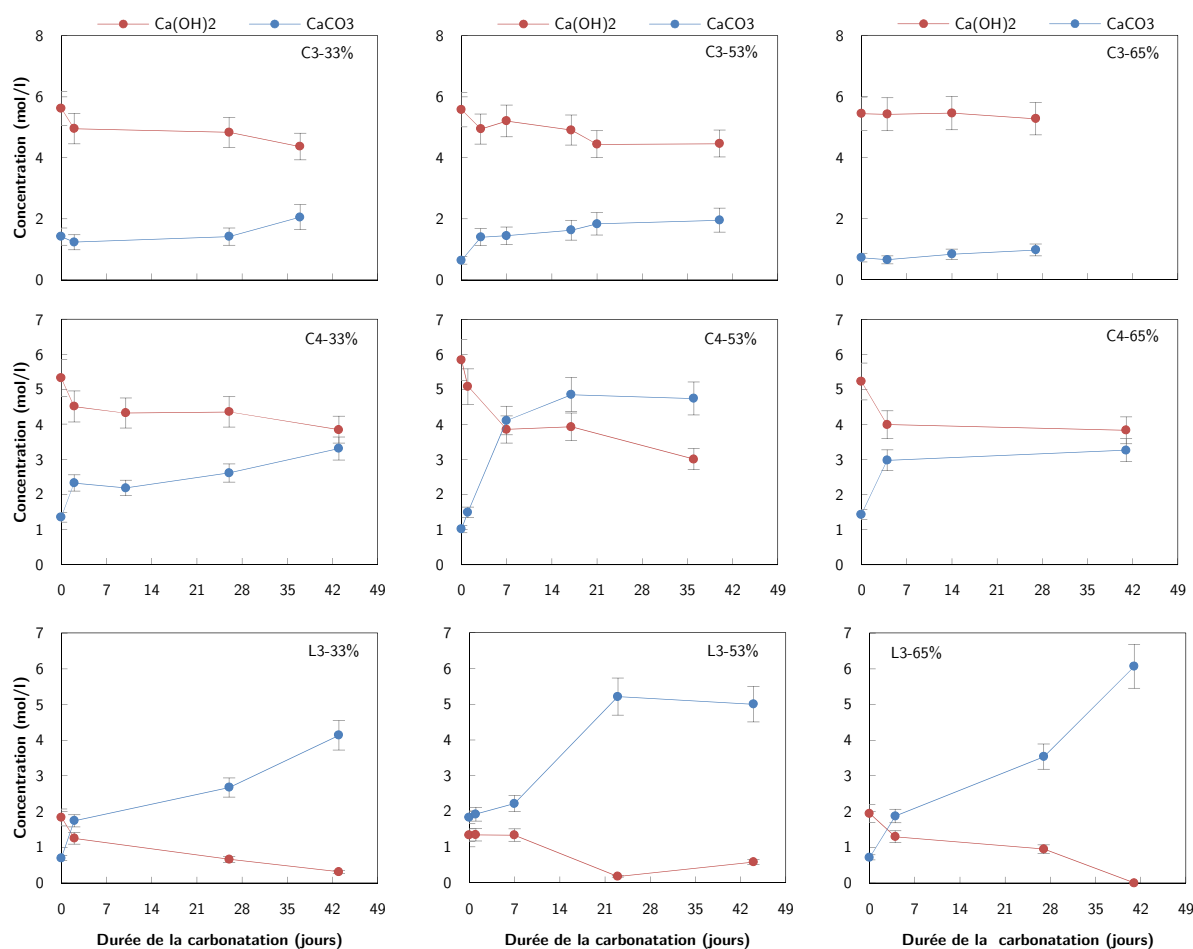


FIG. 6.5 – Evolution des concentrations en Ca(OH)_2 et CaCO_3

Ces données nous montrent, de manière quantitative, que la pâte C3 se carbonate avec une cinétique très lente (voire nulle à 65% HR). La carbonatation de la pâte C4 dépend aussi de son degré de saturation : équilibrée à 53,5% HR, elle se carbonate significativement plus, avec une concentration de CaCO_3 de 4,8 mol/l dans cette ambiance contre 3,3 mol/l aux deux autres humidités (au bout d'environ 40 jours de carbonatation). À l'inverse, comme l'indiquent aussi les variations de masse, la carbonatation de la pâte L3 semble moins sensible à l'état hydrique, car les cinétiques ou les quantités de CaCO_3 produites sont un peu moins différentes selon l'humidité. On remarque tout de même que la pâte L3 s'est le plus carbonatée à 65% HR ($[\text{CaCO}_3] \sim 6 \text{ mol/l}$ à 40 jours). La réserve en Portlandite de cette pâte s'épuise aussi nettement alors que la carbonatation du Ca(OH)_2 n'est que partielle pour les autres pâtes.

6.3.3.3 Origine du CaCO_3

Les données d'ATG nous permettent d'évaluer l'origine du CaCO_3 produit. Pour cela, nous avons tracé sur la figure 6.6 les augmentations de concentration en carbonates $\Delta[\text{CaCO}_3]$ en fonction de la diminution de concentration en Portlandite $\Delta[\text{Ca(OH)}_2]$. Chacune de ces

variations est calculée, en valeur absolue, en soustrayant la concentration initiale de la concentration mesurée à une échéance donnée.

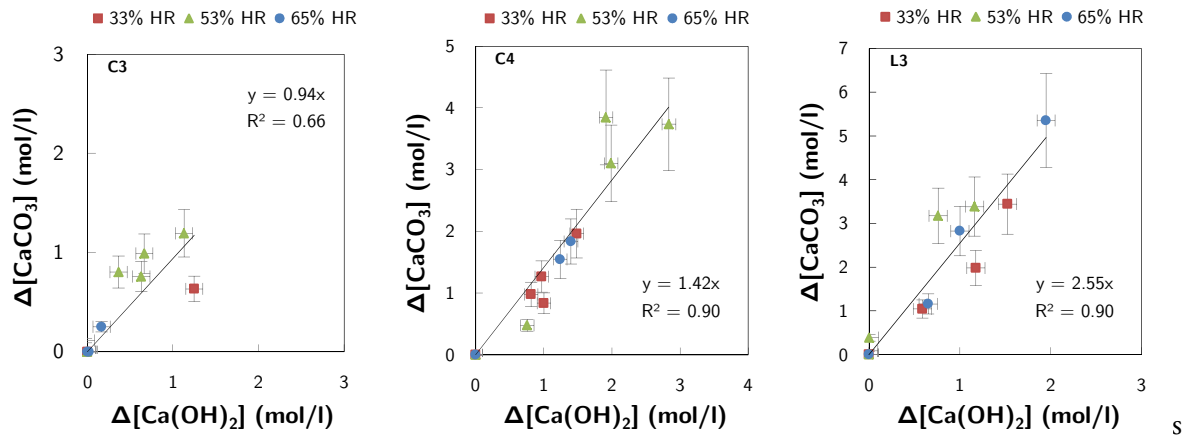


FIG. 6.6 – Augmentation de la concentration en carbonates de calcium $\Delta[\text{CaCO}_3]$ en fonction de la diminution de concentration en Portlandite $\Delta[\text{Ca}(\text{OH})_2]$

Dans le cas des pâtes C4 et L3, il y a une assez bonne corrélation entre $\Delta[\text{CaCO}_3]$ et $\Delta[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, qui permet de relier linéairement ces deux grandeurs : $\Delta[\text{CaCO}_3] = \beta \Delta[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. Il est intéressant de remarquer que la pente β est supérieure à 1, ce qui signifie que la production de carbonates provient d'autres éléments que la Portlandite. On montre ainsi que les C-S-H se carbonatent aussi, si on néglige la carbonatation des autres hydrates ou anhydres.

Dans le cas de la pâte C3, la variation de $[\text{CaCO}_3]$ est proche de celle de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ($\beta \sim 1$). La carbonatation de cette pâte étant réduite, toute variation de concentration est difficile à mettre en évidence (compte tenu aussi de la variabilité des échantillons). Nos données ne sont sans doute pas assez précises et nombreuses pour obtenir une bonne corrélation.

Allons plus loin pour les pâtes L3 et C4. Avec les pentes β , nous pouvons calculer les proportions de carbonates produits par la Portlandite ($p_{\text{CaCO}_3\text{-CH}} = 1/\beta$) et les C-S-H ($p_{\text{CaCO}_3\text{-CSH}} = (\beta-1)/\beta$), sur la durée de carbonatation considérée (~ 40 jours) :

- pâte C4 : $p_{\text{CaCO}_3\text{-CH}} = 70\%$ et $p_{\text{CaCO}_3\text{-CSH}} = 30\%$ (pour $\beta = 1,42$)
- pâte L3 : $p_{\text{CaCO}_3\text{-CH}} = 39\%$ et $p_{\text{CaCO}_3\text{-CSH}} = 61\%$ (pour $\beta = 2,55$)

La production de CaCO_3 dans la pâte C4 est due en majorité à la carbonatation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Rappelons que la Portlandite est toujours présente dans cette pâte à la fin de nos expérimentations, quelle que soit l'ambiance. D'autres études montrent que, lorsque la carbonatation de la Portlandite est beaucoup plus avancée (voire complète), les carbonates provenant des C-S-H sont majoritaires [Morandau, 2013]. Cela tient certainement à la plus grande réserve en calcium de ces derniers. À l'inverse de la pâte C4, les carbonates dans la pâte L3 sont majoritairement produits par la carbonatation des C-S-H.

6.3.3.4 Cinétique de carbonatation des C-S-H

En première approximation, on ne distingue l'influence ni de l'état hydrique ni du temps dans la relation entre $\Delta[\text{CaCO}_3]$ et $\Delta[\text{Ca(OH)}_2]$. En effet, toutes nos données expérimentales sont assez proches des courbes de tendance, quelles que soient l'humidité relative et la durée de carbonatation. D'autres résultats seraient nécessaires pour valider cette affirmation.

L'absence d'influence du temps sur β semble, en tout cas, cohérente avec les travaux de [Morandeau *et al.*, 2015] qui montrent une carbonatation simultanée de la Portlandite et des C-S-H. Pour établir le lien entre la consommation de Ca(OH)_2 et celle des C-S-H, considérons les stœchiométries suivantes :

- carbonatation de la Portlandite : 1 mole de $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 1$ mole de CaCO_3 ;
- carbonatation des C-S-H : 1 mole de C-S-H $\rightarrow 2(\text{C/S})$ moles de CaCO_3 , avec $\text{C/S}=1,65$ pour la pâte au CEM I et $\text{C/S}=1,4$ pour la pâte au laitier [Kolani *et al.*, 2009].

La concentration des carbonates produits par la carbonatation des C-S-H peut être calculée comme suit :

$$\Delta[\text{CaCO}_3]_{\text{C-S-H}} = \Delta[\text{CaCO}_3] - \Delta[\text{Ca(OH)}_2] = (\beta - 1) \Delta[\text{Ca(OH)}_2] \quad (6.2)$$

Selon la stœchiométrie choisie, il vient alors :

$$\Delta[\text{C-S-H}] = \frac{(\beta - 1) \Delta[\text{Ca(OH)}_2]}{2(\text{C/S})} \quad (6.3)$$

On obtient au final une relation entre les consommations des deux hydrates :

- pâte C4 : $\Delta[\text{C-S-H}] \sim 0,1 \Delta[\text{Ca(OH)}_2]$ (pour $\beta = 1,42$)
- pâte L3 : $\Delta[\text{C-S-H}] \sim 0,6 \Delta[\text{Ca(OH)}_2]$ (pour $\beta = 2,55$)

Ces relations ne sont valables que sur la plage de $\Delta[\text{Ca(OH)}_2]$ utilisée pour corréler les grandeurs. Pour la pâte L3, par exemple, la diminution de concentration en Ca(OH)_2 ne peut dépasser 1,8 mol/l, c'est-à-dire sa concentration initiale en Portlandite.

La relation obtenue pour la pâte C4 donne une information sur la différence de vitesse de carbonatation des C-S-H et du Ca(OH)_2 : la Portlandite se carbonate environ 10 fois plus rapidement que les C-S-H. Ce n'est bien sûr qu'un ordre de grandeur, puisque ce ratio est basé sur la relation linéaire entre deux grandeurs macroscopiques, $\Delta[\text{CaCO}_3]$ et $\Delta[\text{Ca(OH)}_2]$, que nous avons supposées indépendantes du temps. Dans le cas de la pâte au laitier, la différence de vitesse de carbonatation entre les deux hydrates est plus faible.

6.3.3.5 Taux de carbonatation

Les relations entre $\Delta[\text{C-S-H}]$ et $\Delta[\text{Ca(OH)}_2]$ nous permettent d'estimer les quantités de C-S-H consommées à la fin de l'essai (environ 40 jours de carbonatation) et de calculer ainsi les taux de carbonatation de chaque hydrate, défini comme suit :

$$\tau_i^{\text{carbo-acc}} = \frac{\Delta[i]}{[i]_0} \times 100 \quad (6.4)$$

avec : $\tau_i^{\text{carbo-acc}}$ le taux de carbonatation accélérée de l'hydrate i (%), $\Delta[i]$ la variation de concentration de l'hydrate entre début et fin d'essai (mol/l) et $[i]_0$ sa concentration juste avant la carbonatation accélérée (mol/l).

Nous pouvons également définir un taux de carbonatation accélérée, en rapportant l'augmentation de concentration en CaCO_3 en fin d'essai accéléré ($\Delta[\text{CaCO}_3]$) à la quantité maximale de CaCO_3 ($[\text{CaCO}_3]_{\text{max}}$) pouvant être produite par les hydrates, Ca(OH)_2 et C-S-H (calcul à partir de leur concentration initiale et la stœchiométrie des réactions de carbonatation) :

$$\tau_{\text{CaCO}_3}^{\text{carbo-acc}} = \frac{\Delta[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaCO}_3]_{\text{max}}} \times 100 \quad (6.5)$$

De même, un taux de carbonatation totale peut être calculé en rapportant la concentration totale en CaCO_3 (incluant donc les carbonates issus de la carbonatation naturelle et ceux de la carbonatation accélérée) et $[\text{CaCO}_3]_{\text{max}}$:

$$\tau_{\text{CaCO}_3}^{\text{carbo}} = \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaCO}_3]_{\text{max}}} \times 100 \quad (6.6)$$

La différence entre les deux taux nous donne le taux de carbonatation naturelle (avant essai accéléré) :

$$\tau^{\text{carbo-nat}} = \tau^{\text{carbo}} - \tau^{\text{carbo-acc}} \quad (6.7)$$

Les différents taux de carbonatation donnés dans tableau 6.2 confirment la faible carbonatation de la pâte C3 pendant l'essai de carbonatation accélérée, comparée aux autres pâtes. La pâte au laitier est la plus carbonatée, avec une carbonatation presque complète de la Portlandite et d'au moins un tiers des C-S-H.

Ces calculs nous montrent aussi que la carbonatation naturelle de nos échantillons, pendant la phase de mise en équilibre hydrique, est loin d'être négligeable. En particulier, la carbonatation de la pâte C3 a relativement peu évolué pendant l'essai accéléré. $\tau^{\text{carbo-acc}}$ est même parfois inférieur à $\tau^{\text{carbo-nat}}$. On peut dès lors s'interroger sur l'influence de l'état initial des échantillons sur leur

carbonatation pendant l'essai accéléré. De fait, la carbonatation est connue pour réduire la porosité (ce que nous avons montré au chapitre 5), mais aussi pour rendre petit à petit la Portlandite inaccessible au CO_2 . La gangue de CaCO_3 se formant autour du Ca(OH)_2 limite progressivement sa dissolution [Thiery, 2005]. Cela explique d'ailleurs pourquoi la carbonatation de la Portlandite est rarement complète.

Dans le cas des autres pâtes, la différence entre $\tau^{\text{carbo-acc}}$ et $\tau^{\text{carbo-nat}}$ est beaucoup plus nette et $\tau^{\text{carbo-acc}}$ est bien supérieur à $\tau^{\text{carbo-nat}}$. L'état de carbonatation initial semble avoir eu moins d'effet.

L'influence de l'humidité relative (ou du degré de saturation en eau) sur le taux de carbonatation accélérée est identique à celle montrée avec le suivi de masse dans le cas de la pâte C4 : une carbonatation maximale à 53,5% HR.

En revanche, pour la pâte L3, le taux de carbonatation est plus élevé à 65% HR qu'aux deux autres humidités, alors que le suivi de masse pendant la carbonatation, jusqu'à 40 jours environ, ne nous permettait pas de faire la différence entre les trois ambiances. La prise de masse a même tendance à être plus élevée à 33% HR pour cette pâte. Cela soulève la question de la pertinence du suivi de masse comme indicateur de carbonatation. Dans le cas de la pâte C3, la même interrogation peut être soulevée. Nous cherchons donc, dans la section suivante, à corréliser prise de masse et concentration en CO_2 .

TAB 6.2 – Taux de carbonatation

Pâte	HR (%)	$\tau^{\text{carbo-acc}}_{\text{Ca(OH)}_2}$ (%)	$\tau^{\text{carbo-acc}}_{\text{C-S-H}}$ (%)	$\tau^{\text{carbo-acc}}$ (%)	τ^{carbo} (%)	$\tau^{\text{carbo-nat}}$ (%)
C3	33	22	-	5	16	11
	53,5	20	-	9	14	5
	65	3	-	2	7	5
C4	33	28	9	15	26	10
	53,5	49	16	30	38	8
	65	27	8	14	25	11
L3	33	83	38	36	43	7
	53,5	87	29	35	54	19
	65	~100	49	56	63	7

Sur la figure 6.7 est représenté les taux de carbonatation accélérée relatifs ($\tau^{\text{carbo-acc}}$ rapporté à la valeur maximale pour toutes HR), en fonction de l'humidité et du degré de saturation. Les « optima » de carbonatation pour C3 et L3 sont différents de ceux trouvés avec le suivi de masse.

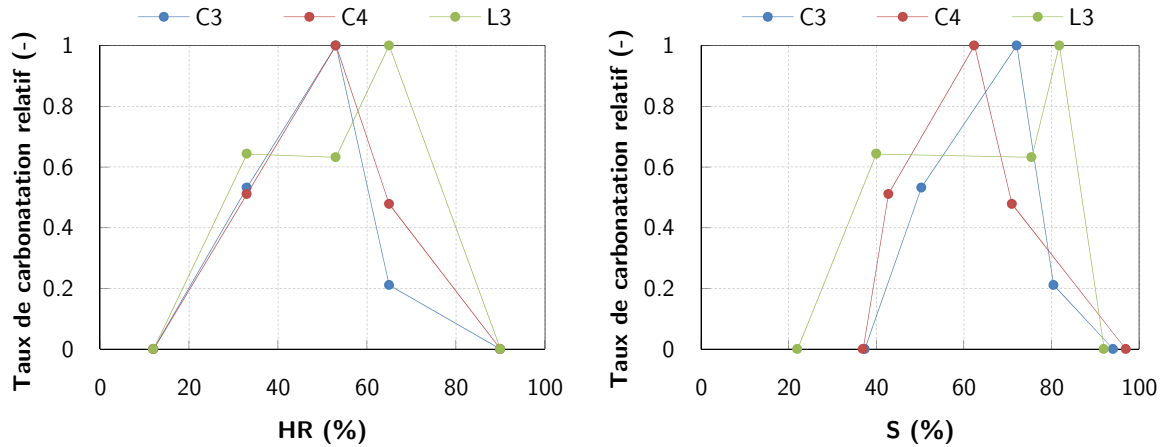


FIG. 6.7 – Influence de l'humidité relative (à gauche) et du degré de saturation (à droite) sur le taux de carbonatation accélérée relatif.

6.3.4 Corrélation entre variations de masse et concentration en CO_2

Pour mettre en perspective le suivi de masse en cours de carbonatation accélérée et les analyses thermogravimétriques, nous avons tracé, sur la figure 6.8, la variation de masse des échantillons (Δm) et leur augmentation de concentration en CO_2 ($\Delta[\text{CO}_2]$) à une même échéance. Les deux grandeurs sont exprimées en g par cm^3 de pâte. $\Delta[\text{CO}_2]$ est la différence entre la masse du CO_2 issu de la décarbonatation entre 600°C et 800°C environ pendant l'ATG et la masse initiale de CO_2 , rapportée au volume de l'échantillon.

Les données expérimentales sont assez dispersées, ce qui s'explique en partie par la variabilité des échantillons et par le manque de précision sur la masse initiale de CO_2 . Comme dans le cas des corrélations entre $\Delta[\text{CaCO}_3]$ et $\Delta[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, aucune influence de l'humidité ne peut être mise en évidence sur la relation entre Δm et $\Delta[\text{CO}_2]$.

On observe approximativement une relation linéaire, dont l'intérêt est de faciliter l'interprétation : $\Delta m = \gamma \Delta[\text{CO}_2]$. On peut distinguer ainsi deux situations :

- $\gamma \sim 1$: C'est le cas pour la pâte C4. À la variabilité des échantillons, la prise de masse résulte bien de l'augmentation de la concentration en CO_2 du matériau et donc directement de sa carbonatation. Un simple suivi de masse est dans ce cas un bon indicateur de la carbonatation.

- $\gamma < 1$: C'est le cas pour les pâtes C3 et L3. Dans le cas de la pâte au CEM I, la dispersion est trop grande devant l'amplitude des variations de masse et de $[\text{CO}_2]$. Analysons donc uniquement la situation de la pâte L3. L'augmentation de masse de l'échantillon est environ deux fois plus faible que l'augmentation que provoquerait la seule fixation du CO_2 due à la carbonatation. Cela révèle qu'un phénomène se produit en parallèle de la carbonatation. Comme Δm est inférieure $\Delta[\text{CO}_2]$, on en déduit qu'un séchage accompagne le phénomène de carbonatation. Le suivi de

masse fournit donc un outil pour le suivi de la carbonatation (du fait de la corrélation entre Δm et $\Delta[\text{CO}_2]$), mais qui ne renseigne pas sur l'amplitude de la seule carbonatation.

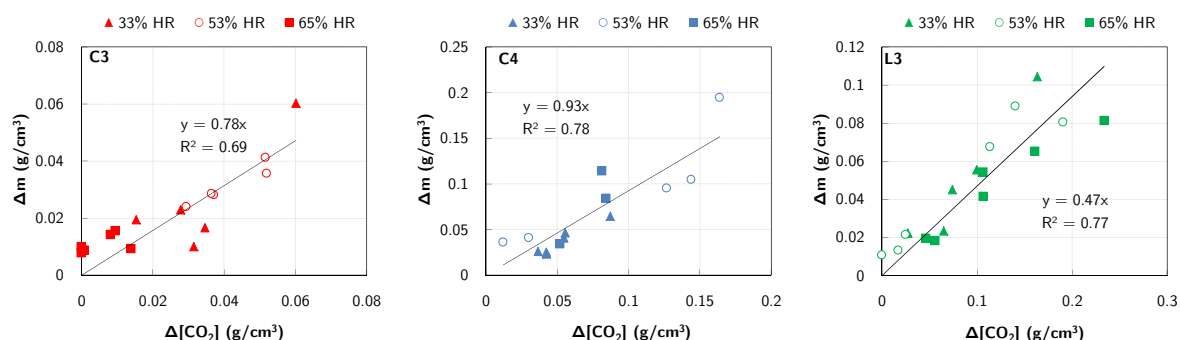


FIG. 6.8 – Relation entre la variation de masse de l'échantillon et la quantité de CO_2 fixée déterminée par ATG pendant la carbonatation accélérée

À l'état initial, nos pâtes étaient à l'équilibre avec chacune des ambiances. Tout échange d'humidité dans cette même ambiance doit refléter une modification de la structure poreuse et de la capacité de rétention d'eau du matériau. Or, à cause de la carbonatation, l'isotherme de sorption/désorption de la vapeur d'eau d'une pâte de ciment évolue fortement, comme le montrent, par exemple, les résultats de [Auroy *et al.*, 2015 ; Hyvert *et al.*, 2010], pour des matériaux au CEM I et au CEM III (figure 6.9).

La modification de l'isotherme de la pâte L3 permet d'expliquer son séchage pendant la carbonatation. Cette explication n'est pourtant pas suffisante. En effet, la structure poreuse et donc l'isotherme de la pâte C4 doivent elles aussi être modifiées par la carbonatation, comme le suggère la littérature (figure 6.9) et nos résultats de porosimétrie au mercure, par exemple (chapitre 3). Or la relation $\Delta m / \Delta[\text{CO}_2]$ ne suggère aucun transfert hydrique pour la pâte C4. Il faut donc aller plus loin.

Nous avons montré au chapitre 5 que le coefficient de diffusion du CO_2 des pâtes au laitier augmente beaucoup suite à la carbonatation, alors qu'aucune modification significative du coefficient n'a été observée pour la pâte C4. Le séchage de la pâte L3 pourrait donc être la conséquence d'une augmentation de ses propriétés de transfert, comme la perméabilité à l'eau qui contrôle les échanges hydriques. C'est aussi ce que mettent en évidence [Auroy *et al.*, 2015] : les pâtes au laitier voient leur perméabilité à l'eau croître avec la carbonatation, contrairement aux pâtes au ciment Portland.

Enfin, la différence de comportement entre les pâtes C4 et L3 peut aussi s'expliquer par des cinétiques de carbonatation différentes. La pâte C4 se carbonate rapidement mais partiellement ; les transferts hydriques dus à la modification d'isotherme ne peuvent se faire pendant la carbonatation, d'autant que la porosité et les propriétés de transfert ont tendance à se réduire. À l'inverse, la pâte L3 se carbonate plus lentement mais plus complètement ; le séchage, dû au changement de capacité de rétention d'eau, et la carbonatation peuvent être concomitants.

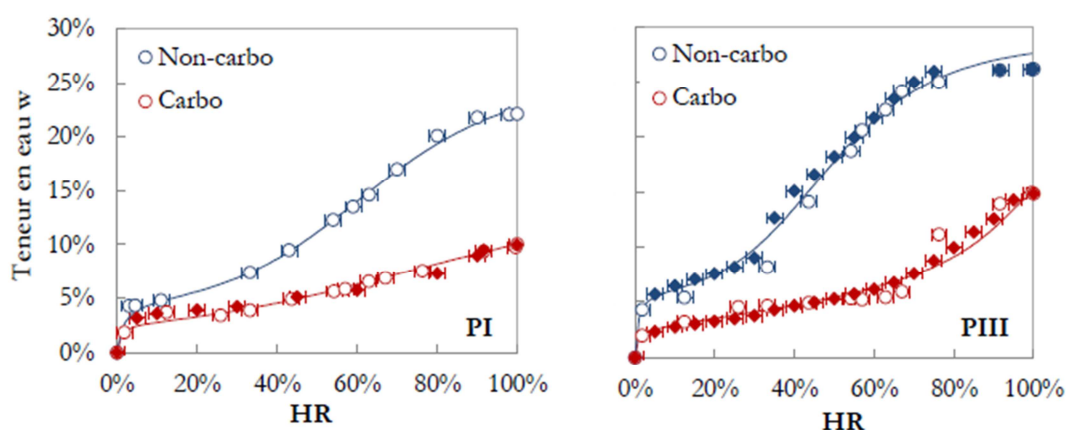


FIG. 6.9 – Isothermes de désorption de vapeur d'eau de pâtes de ciment, PI au CEM I et PIII au CEM III, de rapport E/C=0,4, avant et après carbonatation à 3% de CO₂ [Auroy et al., 2015]

6.3.5 Phénomènes contrôlant la cinétique de carbonatation

Nous avons souhaité étudier la carbonatation d'échantillons de pâte de petites dimensions dans l'idée d'obtenir des informations sur les cinétiques de la carbonatation proprement dite, c'est-à-dire hors diffusion du CO₂. Notre hypothèse de départ est qu'à cette échelle la diffusion gazeuse est rapide comparée à la fixation du CO₂. Cela suppose bien sûr que le degré de saturation soit suffisamment faible : l'absence de carbonatation à 90% HR en témoigne.

Nous revenons ici sur cette hypothèse confrontée à nos données expérimentales et à la littérature.

6.3.5.1 Temps caractéristiques de diffusion

Nous avons déterminé les coefficients de diffusion du CO₂ de nos pâtes (chapitre 5). Avec ceux-là, nous pouvons calculer un temps caractéristique de la diffusion, selon la seconde loi de Fick, défini comme :

$$t_d = \frac{L^2}{D} \quad (6.8)$$

avec : L une grandeur caractéristique et D le coefficient de diffusion. L vaut ici environ 1,5 mm, si on considère la demi-épaisseur des échantillons. D dépend du degré de saturation en eau. Pour déterminer l'expression de D en fonction du degré de saturation, nous proposons d'utiliser le modèle de [Thiery, 2005] calé sur nos résultats.

$$D(S) = D_s (1 - S)^b \quad (6.9)$$

avec : S le degré de saturation, D_s le coefficient de diffusion du matériau sec ($S=0$) et b constante (=4,2).

Plutôt que d'utiliser le coefficient de diffusion des pâtes séchées à 105°C, nous préférons déterminer D_s à partir du coefficient de diffusion mesurée à 45°C pour lequel le degré de saturation S_{45} est connu (chapitre 5) :

$$D_s = D(S_{45})(1 - S_{45})^{-b} \quad (6.10)$$

Nous prenons pour b la valeur déterminée par (Thiery, 2005), c'est-à-dire 4,2. Le tableau 6.3 donne les coefficients D_s ainsi calculés.

TAB 6.3 – Degrés de saturation et coefficients de diffusion après étuvage à 45°C, coefficients de diffusion de des pâtes sèches calculés

Pâte	S_{45} (%)	$D(S_{45})$ ($10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$)	D_s ($10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$)
C3	34.5	0.54	3.2
C4	26.8	0.53	2.0
L3	22.4	0.16	0.5

Le coefficient de diffusion pour chaque ambiance peut ensuite être calculé avec les degrés de saturation initiaux (tableau 6.1).

Les temps de diffusion caractéristiques pour chaque HR sont présentés sur la figure 6.10. Ils nous donnent un ordre de grandeur des durées pour que la concentration en CO_2 dans le matériau soit égale à la concentration extérieure. Il faut ainsi moins d'une journée pour les pâtes C4 et L3. La diffusion est plus lente dans la pâte L3, mais les durées restent faibles.

Par comparaison avec les durées de carbonatation des pâtes, les valeurs de t_d paraissent faibles voire très faibles. L'évolution des concentrations en CaCO_3 (figure 6.5) se fait sur des temps beaucoup plus long. À 33% HR, les concentrations évoluent sur plus de 40 jours. À 53,5% HR, elles évoluent sur 7 jours pour la pâte C4 et 20 jours pour la pâte L3.

Ces temps caractéristiques, même si ce ne sont que des ordres de grandeur, laissent à penser que les pâtes aux faibles HR sont rapidement « saturées » en gaz à 50% de CO_2 . L'évolution temporelle des concentrations en CaCO_3 ou Ca(OH)_2 pourraient donc nous donner une information macroscopique sur les cinétiques d'ordre chimique.

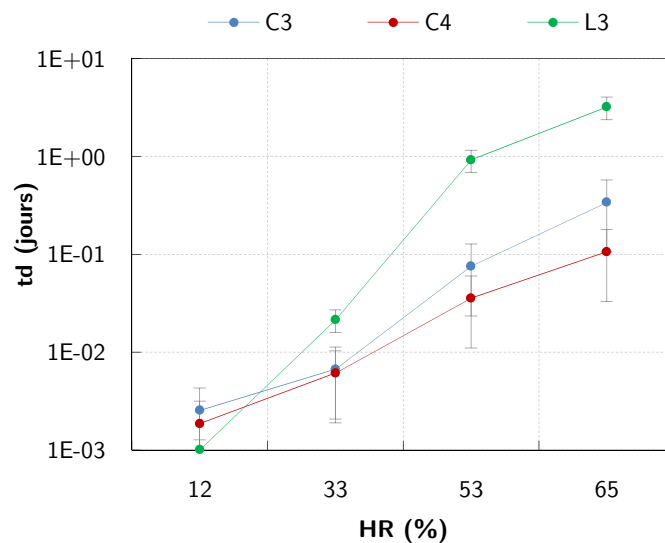


FIG. 6.10 – Temps caractéristiques de diffusion.

6.3.5.2 Cinétiques de carbonatation

À partir des données expérimentales présentées sur la figure 6.5, nous avons essayé d'estimer les vitesses de consommation de la Portlandite et les vitesses de production des carbonates dans le cas des pâtes C4 et L3. Ces estimations ont été faites en linéarisant les évolutions dans le temps des concentrations. Dans le cas où la concentration n'évolue plus après une certaine durée (par exemple pour la pâte C4 à 53,5% HR ou à 65% HR), la vitesse a été déterminée uniquement sur la période de variation (pente « initiale »).

Nous avons tracé les grandeurs ainsi obtenues en fonction du degré de saturation initial et de l'humidité relative sur la figure 6.11. Pour la carbonatation à 12% à 90% HR, les vitesses ont été supposées égales à 0 (faute de données d'ATG suffisantes).

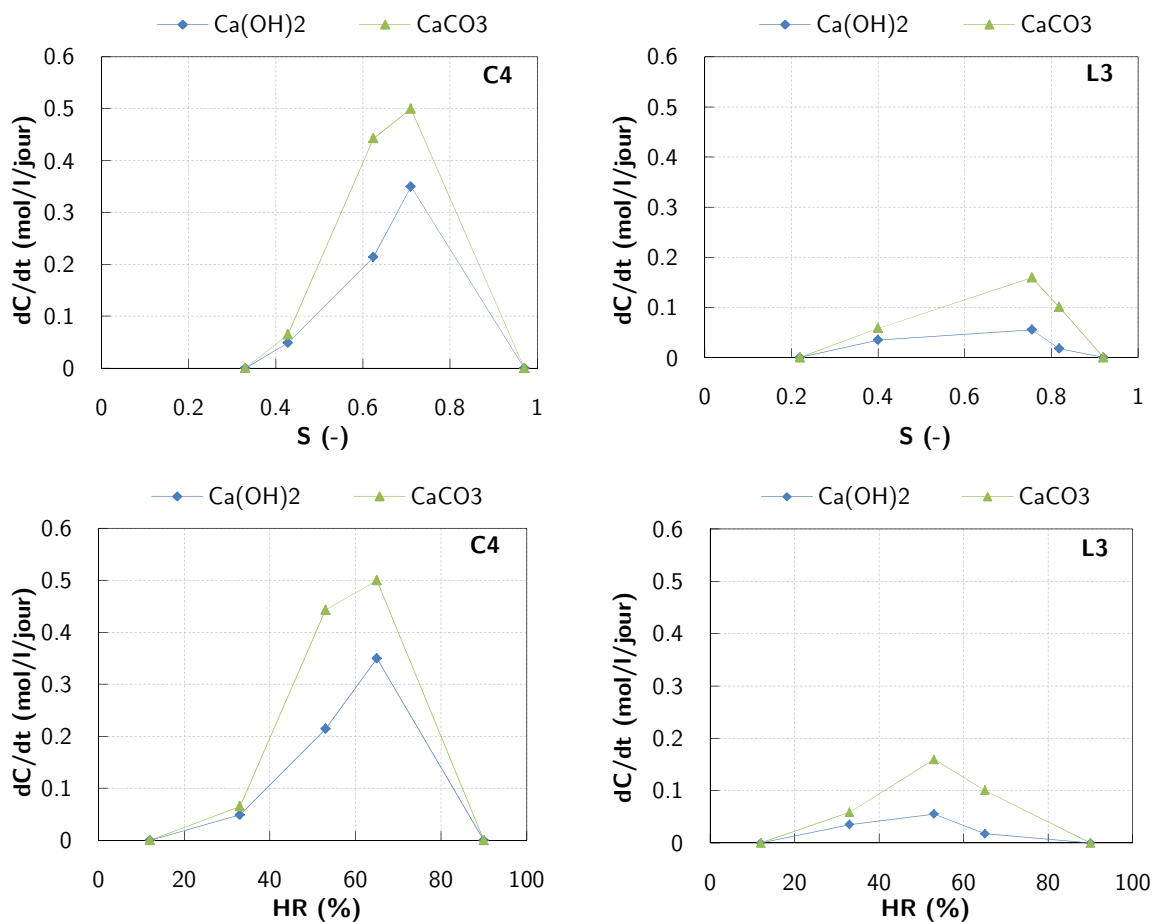


FIG. 6.11 – Vitesse de consommation de la Portlandite et vitesse de production du CaCO_3 en fonction du degré de saturation en eau et de l'humidité relative.

Plusieurs informations peuvent être tirées de la figure 6.11.

- On retrouve une allure classique de courbes « en cloche ». Cependant, à la différence de la représentation courante de l'influence de l'humidité sur la carbonatation, ce sont ici des vitesses de carbonatation, et non des valeurs à un temps donné (profondeurs ou des degrés de carbonatation).
- Aux faibles HR, il semble que les vitesses deviennent nulles pour un degré de saturation plus élevé pour la pâte C4 que pour la pâte L3. Cela suggère, d'une part, que les modèles prenant en compte l'influence du degré de saturation sur les cinétiques de carbonatation devraient comporter un seuil, d'autre part, que ce seuil devrait dépendre de la nature du matériau. Remarquons aussi que, dans certains modèles, comme celui de (Saetta *et al*, 1993) (donnant un seuil en HR), les cinétiques de carbonatation sont considérées comme nulles pour une HR inférieure à 50%. Ce seuil de HR est, pour nos matériaux, trop élevé.

- La vitesse de carbonatation de la pâte C4 à 65% est plus grande qu'à 53,5% HR même si au final le degré de carbonatation est beaucoup plus grand à 53,5% qu'à 65% HR. Il faut relativiser ce résultat car les vitesses ont été déterminées sur peu de données (notamment à 65% HR).
- La vitesse de carbonatation de la pâte L3 à 65% HR est plus faible qu'à 53% HR. Même s'il faut là aussi relativiser les valeurs de vitesse, cela montre peut-être que ces vitesses dépendent, au moins aux fortes HR, de la diffusion du CO₂ gazeux.

Comparons maintenant les vitesses déterminées avec des cinétiques chimiques issues de la littérature. Nous prenons, à titre d'ordre de grandeur, un modèle de cinétique de carbonatation proposé par [Thiery, 2005]. La production de carbonates est écrite comme suit :

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = \phi S k_H [\text{CO}_2] \left(\frac{1}{k_{\text{CH}}} + \frac{2(C/S)}{k_{\text{C-S-H}}} \right) \quad (6.11)$$

avec : k_{CH} et $k_{\text{C-S-H}}$ des constantes de réaction pour la carbonatation de la Portlandite et des C-S-H respectivement (s), ϕ la porosité (-), S le degré de saturation (-), k_H la constante de Henry (~0,9) et $[\text{CO}_2]$ la concentration en CO₂ gazeux (mol/l). $2(C/S)$ est le nombre de moles de CaO dans les C-S-H (1 mole de C-S-H produit donc $2(C/S)$ CaCO₃).

Il s'agit certes d'un modèle simplifié mais il présente l'avantage d'avoir été calé, en complément d'un modèle de diffusion, sur des données macroscopiques (évolution dans le temps de profondeurs de carbonatation). k_{CH} a ainsi été évalué à 300 s pour une pâte de ciment CEM I de rapport E/C=0,45 carbonatée à 50% de CO₂ avec un degré de saturation égal à 0,6. $k_{\text{C-S-H}}$ est pris égal à 3000 s, en référence à des données de la littérature. On remarque un rapport de 10 entre ces deux constantes, ce qui est cohérent avec nos observations (§ 6.3.3.4). Ce modèle a aussi l'intérêt d'être écrit en fonction du degré de saturation. Le produit ϕS sert à exprimer la concentration en CO₂ dissout ($k_H[\text{CO}_2]$) en moles par volume de pâte, ce qui rend la cinétique dépendante de S .

TAB 6.4 – Vitesses de production de CaCO₃ déduites des ATG comparées aux vitesses calculées à l'aide du modèle simplifié de (Thiery, 2005) pour la pâte C4

HR (%)	S (-)	Production de CaCO ₃ (mol/l/jour)	
		expérimentale	calculée
12	0.37	0.00	1.0
33	0.43	0.07	1.1
53	0.62	0.44	1.7
65	0.71	0.50	1.9

Pour appliquer le modèle, nous supposons que la diffusion est suffisamment rapide pour imposer dans le réseau poreux une concentration de 50% de CO_2 , c'est-à-dire $[\text{CO}_2]$ égale à 0,0205 mol/l. Le tableau 6.4 compare les vitesses ainsi calculées et celles mesurées pour la pâte C4. Ces dernières ne sont pas du même ordre de grandeur puisqu'environ 4 fois plus faibles que les vitesses calculées. Les cinétiques de production de CaCO_3 que nous avons déduites des ATG ne semblent donc pas être représentatives de cinétiques des réactions chimiques.

Il est évidemment difficile de conclure sur la base de cette comparaison puisque la pertinence du modèle peut aussi être discutée. Par exemple, k_{CH} a été calée sur des profondeurs de carbonatation déterminées par pulvérisation de phénolphtaléine et non sur une production réelle de carbonate. Comme le montrent les données du tableau 6.4, la formulation du modèle a aussi l'inconvénient de ne pas faire apparaître de seuil sur S , en deçà duquel la production de CaCO_3 devient nulle.

En outre, les variations de concentration déterminées expérimentalement sont des grandeurs macroscopiques, à l'échelle d'un échantillon d'une dizaine de mm^3 . Les vitesses de carbonatation que nous avons estimées ne sont donc pas à proprement parler des cinétiques de réactions chimiques, d'autant que celles-ci sont multiples (dissolution du CO_2 gazeux et des hydrates, réactions en solution). Les variations de concentration résultent de différents phénomènes présents à l'échelle de la porosité, comme « l'imperméabilisation » progressive des hydrates par les carbonates.

On peut se demander, par ailleurs, si nos vitesses donnent une information sur l'avancement d'un « front » dans l'échantillon ou sur une carbonatation plus homogène de l'échantillon. La figure 6.15 schématise plusieurs scénarios. L'hypothèse d'un front bien marquée (front « raide ») est peu probable, car de nombreuses études montrent que la carbonatation, notamment en conditions accélérées, est progressive avec des profils de carbonatation souvent étendue, e.g. [Houst et Wittman, 2002 ; Omikrine, 2007 ; Morandea *et al.*, 2015]. Les deux autres scénarios sont plus réalistes et dépendent peut-être de la nature du liant. Nous avons montré, par exemple, à la fin du chapitre 5, une section d'une pâte L5 en cours de carbonatation avec une progression de la carbonatation dans deux directions (à cause aussi de fissures).

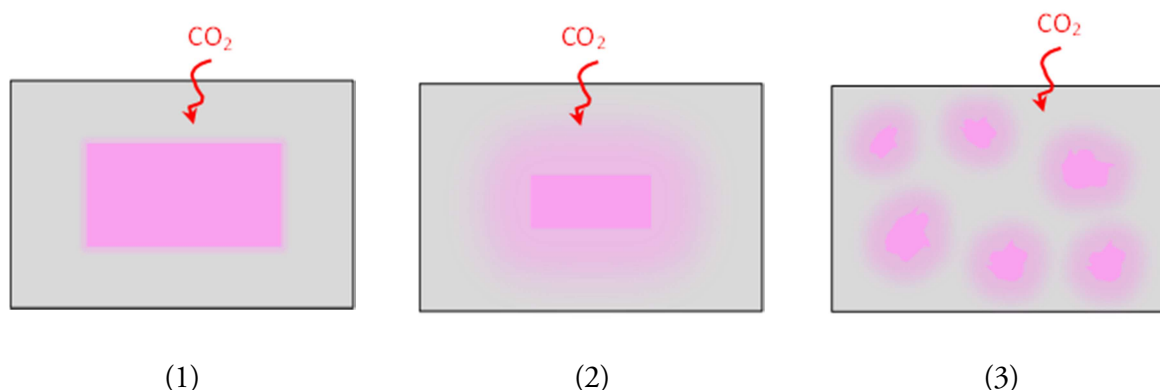


FIG. 6.12 — Trois scénarios sur la carbonatation d'un échantillon (représenté en coupe 2x3mm) : (1) progression d'un « front raide » ; (2) progression d'un « front diffus » ; (3) répartition « homogène » de la carbonatation (en gris : zone carbonatée et en rose zone saine ou en cours de carbonatation).

6.4 Conclusion

Des lamelles de pâtes de ciment ont été placées à différentes humidités relatives sur une longue période pour assurer une mise à l'équilibre hydrique et un degré de saturation en eau homogène. Ces échantillons ont ensuite été soumis à une carbonatation accélérée à la même hygrométrie.

Ce mode de préconditionnement, pour étudier l'influence de la teneur en eau sur la carbonatation, a ses limites. La durée de mise à l'équilibre est, pour certaines ambiances, très longue (supérieure à un an). En outre, nous n'avons pas réussi à empêcher une carbonatation « naturelle » qui est suspectée d'avoir par la suite limité la carbonatation accélérée de l'une des pâtes étudiées (C3).

Pour les deux autres pâtes, la campagne expérimentale nous a fourni néanmoins de nombreuses informations sur leur carbonatation.

- Une bonne corrélation entre prise de masse et variation de concentration en CO_2 a été montrée pour la pâte C4. Un simple suivi de masse s'avère donc intéressant pour investiguer la cinétique de carbonatation pour les matériaux au ciment Portland. Au contraire, l'évolution de la masse de la pâte L3 n'est pas uniquement due à la fixation du CO_2 mais également à un séchage. Le transfert hydrique concomitant à la carbonatation pour la pâte au laitier est *a priori* dû à une carbonatation plus lente et une modification importante des propriétés microstructurales (capacité de rétention et perméabilité).

- Une bonne corrélation a été trouvée entre les variations de concentration de Portlandite et celles de carbonates, pour les deux pâtes, sans influence apparente de l'état hydrique ni du temps (sur la période étudiée d'environ 40 jours de carbonatation accélérée). L'utilisation d'une relation linéaire nous a permis d'évaluer l'origine des carbonates. Pour la pâte C4, le CaCO_3 provient en majorité de la Portlandite, qui se carbonate environ 10 fois plus vite que les C-S-H. Les carbonates proviennent en majorité des silicates de calcium hydratés pour la pâte au laitier. Les différences de cinétiques de carbonatation entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et C-S-H semblent pour ce matériau plus faible que dans le cas de la pâte au CEM I. En outre, l'ATG montre que la morphologie des carbonates produits par la pâte L3 est bien différente de celle de la pâte C4.

- Le degré de carbonatation, à l'issue de notre investigation, est beaucoup plus important pour la pâte au laitier (entre 40 et 60% environ des hydrates sont carbonatés) que pour les pâtes au CEM I. De plus, l'influence de l'état hydrique semble plus faible pour la pâte au laitier car les degrés de carbonatation ou les cinétiques évoluent moins avec le degré de saturation que dans le cas de la pâte C4. Pour celle-ci, on retrouve d'ailleurs une humidité optimale « classique » entre 50 et 60%.

- À partir de l'évolution des concentrations en CO_2 mesurées par ATG, nous avons montré l'influence du degré de saturation sur la vitesse de production de carbonates. Les vitesses déterminées sont inférieures à des valeurs issues d'un modèle calé sur des données de carbonatation accélérée. Nous n'avons pas pu conclure sur le découplage entre phénomène

diffusif et phénomène réactif, même si, à cette échelle d'échantillon, la diffusion du CO_2 a un temps caractéristique faible au regard des durées de carbonatation observées.

Si les données acquises lors de cette campagne expérimentale sont intéressantes et la méthode d'investigation est prometteuse, cette dernière devra encore être améliorée.

- Pour réduire la durée de préconditionnement, la réduction de la taille des échantillons est sans doute la solution la plus simple, d'autant que cela fournirait aussi un moyen de découpler encore plus sûrement diffusion et réactivité chimique.
- L'état de carbonatation des échantillons, notamment sa répartition spatiale, pourra être investigué avec d'autres techniques, comme la spectroscopie Raman ou la diffraction de rayons X, techniques bien adaptés à des échantillons de petite taille. Cela permettrait de mettre en évidence la manière dont progresse la carbonatation au sein des échantillons.
- L'appui d'un modèle de carbonatation serait également fort utile pour aller plus loin dans l'interprétation de tous nos résultats.

Conclusion

L'approche performantielle sera, à n'en pas douter, la méthode de conception des bétons la plus utilisée dans les prochaines années, du moins pour les ouvrages d'art. Elle permettra de justifier, en particulier, la résistance à la carbonatation des bétons à forte substitution du clinker par des additions. Si elle s'appuie sur des indicateurs de durabilité et des essais de vieillissement accéléré, l'approche performantielle a tout à gagner d'utiliser des outils de prédiction numérique puisqu'il s'agit de prédire un comportement sur plusieurs décennies.

Dans nos travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à deux phénomènes qui contrôlent le processus de carbonatation : la diffusion du CO_2 en phase gazeuse et la réactivité du matériau. La bonne compréhension de ces phénomènes est un prérequis à tout modèle, notamment dans le cas des matériaux formulés avec des additions.

Pour mener à bien nos recherches, nous nous sommes focalisés sur des pâtes de ciment, de différents rapports « eau sur liant », formulées avec un ciment Portland (de type CEM I) et avec un liant composé en masse de 75% d'un laitier de haut fourneau complété par le ciment Portland.

Les pâtes étudiées ont été caractérisées, après une cure assez longue pour obtenir des degrés d'hydratation élevés. Les pâtes au laitier présentent une porosité un peu plus élevée que leurs homologues au CEM I formulés avec une même teneur en eau initiale. En revanche, leur structure poreuse est plus resserrée et, par conséquent, leur perméabilité au gaz s'avère plus faible et leur capacité de rétention d'eau plus élevée, que pour les pâtes au CEM I de même porosité. Tous ces résultats confirment nombre d'études de la littérature.

Le coefficient de diffusion du CO_2 des matériaux cimentaires en général, et des matériaux au laitier en particulier, a été relativement peu étudié jusqu'à présent. Nous avons développé un dispositif de mesure de cette propriété de transfert. Le protocole s'appuie sur une mesure ponctuelle de la concentration, à l'aide d'un analyseur de gaz à infrarouge, dans la chambre en aval d'une cellule de diffusion unidirectionnelle. Il s'agit d'obtenir l'évolution temporelle de cette concentration, donc en régime non permanent, alors que la concentration en amont de l'échantillon est maintenue constante. Le coefficient de diffusion est déterminé par une analyse inverse par comparaison entre un modèle de diffusion et les données expérimentales. La principale validation de notre protocole repose sur le fait que le phénomène mesuré est bien décrit par la loi de Fick.

Le banc expérimental mis au point a été exploité lors d'une étude paramétrique sur cinq pâtes de ciment. Nous avons montré que les pâtes avec un fort dosage en laitier sont ainsi moins diffusive que les pâtes au CEM I de même porosité, pour deux prétraitements thermiques à 45°C et à 105°C. Plus généralement, la porosité n'apparaît comme un bon indicateur de la propriété de transfert, coefficient de diffusion ou perméabilité, qui dépend beaucoup la structure poreuse.

Après carbonatation accélérée, les pâtes au laitier présentent en revanche un coefficient de diffusion largement plus élevée que celui des pâtes au CEM I, qui voient dans l'ensemble leur coefficient diminuer ou peu évoluer. La carbonatation s'accompagne, dans tous les cas, d'une diminution de porosité mais aussi d'une redistribution de la taille des pores, voire d'une fissuration. Pour les pâtes au laitier, l'effet négatif de la fissuration et de la création de macropores l'emportent sur la réduction de porosité. Ces résultats confirment d'autres études de la littérature consacrées à la perméabilité au gaz.

Dans la dernière période de nos travaux, nous avons étudié l'influence de l'état hydrique sur la carbonatation des pâtes de ciment. Pour mener à bien cet objectif, des échantillons de petit volume ont été mis à l'équilibre sur une longue durée à différentes humidités relatives. Nous avons ensuite réalisé le suivi de la carbonatation, à 50% de CO_2 , dans les mêmes conditions hydriques ambiantes. Les résultats d'une des pâtes étudiées, du plus faible rapport E/C, n'ont pu totalement être exploités en raison d'une faible carbonatation en conditions accélérées, que nous avons attribuée à leur carbonatation « naturelle » pendant le préconditionnement hydrique.

Nos résultats montrent que la carbonatation dépend fortement de la nature du liant, vis à vis à la fois du degré de carbonatation « final », de la morphologie des carbonates formés, des cinétiques de carbonatation et de l'influence du degré de saturation en eau. La pâte au laitier voit ses C-S-H se carbonater proportionnellement plus que ceux de la pâte au CEM I. En outre, sa carbonatation, qui est plus lente, s'accompagne d'un transfert hydrique (séchage) attribué aux fortes modifications microstructurales.

Du point de vue de la méthode d'investigation, nous avons supposé que l'utilisation d'échantillons de petit volume permet de découpler diffusion gazeuse et réaction de carbonatation, ce que tend à montrer le faible temps caractéristique de la diffusion à ces dimensions millimétriques. Les vitesses de production de carbonates, déduites des ATG, semblent cependant faibles au regard de la littérature.

Cette dernière remarque nous montre que d'autres études devront compléter nos travaux. Nous pouvons ainsi distinguer plusieurs perspectives.

Les matériaux au laitier étudiés ici présentent une sensibilité plus grande à la carbonatation, même si, initialement, leur coefficient de diffusion du CO_2 est plus faible. Cette tendance, qui n'apparaît pas toujours en conditions naturelles, reste à prouver pour une carbonatation avec des concentrations en CO_2 plus faibles que 50%.

L'étude de la diffusion devra être poursuivie. D'abord, la cellule de diffusion pourra être améliorée en intégrant des sondes de mesure du CO_2 qui permettront un suivi en continu des concentrations plus qu'une mesure ponctuelle par prélèvement par un analyseur de gaz. Sa validation pourra se faire par comparaison avec d'autres cellules de diffusion dans le cadre d'études inter-laboratoire.

Le coefficient de diffusion a été mesuré sur des matériaux secs (ou à degré saturation trop faible pour la carbonatation). Une perspective immédiate est la mesure du coefficient pour des

matériaux présentant des teneurs en eau plus élevées. Le modèle de diffusion simple, utilisé pour l'analyse inverse, ne sera alors pas suffisant car une bonne partie du CO_2 risque de se fixer chimiquement à la matrice cimentaire en cours d'essai de diffusion. Le modèle devra donc être complété par un terme « puits », modélisant la consommation du CO_2 .

Les données acquises lors de l'étude des cinétiques de carbonatation à différentes HR fournissent de premiers éléments pour construire ce terme « puits ». Cela étant, la méthode d'investigation employée pourra être améliorée pour affiner les résultats.

Pour réduire la durée de préconditionnement, la réduction de la taille des échantillons est sans doute la solution la plus simple, d'autant que cela fournirait aussi un moyen de découpler encore plus sûrement diffusion et réactivité chimique.

L'état de carbonatation des échantillons, notamment sa répartition spatiale, pourra être investiguée avec d'autres techniques, comme la spectroscopie Raman ou la diffraction de rayons X, bien adaptés à des échantillons de petite taille. Cela permettrait de mettre en évidence la manière dont progresse la carbonatation au sein des échantillons.

L'appui d'un modèle de carbonatation serait également fort utile pour aller plus loin dans l'interprétation de tous nos résultats.

Références bibliographiques

[Abahri, 2012] Abahri K., Modélisation des transferts couplés de chaleur, d'air et d'humidité dans les matériaux poreux de construction, thèse de l'université de La Rochelle, 2012.

[Aït-Mokhtar *et al.*, 2002] A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, P. Durmargu, S. Sammartino, A new model to calculate water permeability of cement-base materials from MIP results, *Advances in Cement Research*, Volume 14, Issue 2, April 2002, Pages 43-49.

[Al-Khaiat et Fattuhi, 2002] H. Al-Khaiat, N. Fattuhi, Carbonation of Concrete Exposed to Hot and Arid Climate, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 14 (2), 2002, 97-107..

[Amiri *et al.*, 1997] Amiri O., Aït-Mokhtar A., Seigneurin A., A complement to the discussion of A. Xu and S. Chandra about the paper "calculation of chloride diffusion coefficient in concrete from ionic migration measurements" by C. Andrade, *Cement and Concrete Research*, 27 (6), 1997, 951-957.

[Amiri *et al.*, 2001] Amiri O., Aït-Mokhtar A., Dumargue P., Touchard G., Electrochemical modelling of chlorides migration in cement-based materials, Part 2. Experimental study – Calculation of chlorides flux, *Electrochimica Acta*, 46 (23), 2001, 3589-3597.

[Amiri *et al.*, 2005] Amiri O., Aït-Mokhtar A., Sarhani M., Three-dimensional modelling of cementitious materials permeability from polymodal pore-size distribution obtained by MIP tests, *Advances in Cement Research*, 17 (1), 2005, 39-45.

[Anstice *et al.*, 2005] D.J. Anstice, C.L. Page, M.M. Page, The pore solution phase of carbonated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 35 (2), 2005, 377-383.

[Atiş, 2003] C.D. Atiş, Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash, *Construction and Building Materials*, 17 (3), 2003, 147-152.

[Auroy *et al.*, 2015] M. Auroy, S. Poyet, P. Le Bescop, J.-M. Torrenti, T. Charpentier, M. Moskura, X. Bourbon, Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials *Cement and Concrete Research*, Volume 74, 2015, Pages 44-58.

[Auroy, 2014] M. Auroy, « Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2014.

[Bakker, 1988] R.F.M. Bakker, Corrosion of steel in concrete, Report of the Technical Committee 60-CSC, RILEM, 1988, 47-54.

[Baroghel-Bouny *et al.*, 2002] V. Baroghel-Bouny, T. Chaussadent, G. Croquette, L. Divet, J. Gawsewitch, J. Godin, D. Henry, G. Platret, G. Villain, Caractérisation microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons. *Méthodes de mesure et d'essai de laboratoire*, Méthodes d'essai n°58 – LCPC, 2002.

[Baroghel-Bouny, 2005] V. Baroghel-Bouny, Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Base Structure et Gros Œuvre, Rubrique Bétons Hydrauliques, C 2 245, 2005.

[Baroghel-Bouny, 1994] V. Baroghel-Bouny, « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.

[Baroghel-Bouny, 2007] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials: Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure, *Cement and Concrete Research*, Volume 37, Issue 3, March 2007, Pages 414-437.

[Belarbi *et al.*, 2008] Belarbi R., Qin M., Aït-Mokhtar A., Nilsson L.O., Experimental and theoretical investigation of non-isothermal transfer in hygroscopic building materials, *Building and Environment*, 43 (12), 2008, 2154-2162.

[Bier, 1986] T.A. Bier, Influence of the type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 85, 1986, 123 doi:10.1557/PROC-85-123.

[Bogue, 1952] R. H. Bogue, La chimie du ciment de Portland, Éditions Eyrolles, 1952, 586 pages.

[Boher *et al.*, 2014] C. Boher, I. Martin, S. Lorente, F. Frizon, Experimental investigation of gas diffusion through monomodal materials. Application to geopolymers and Vycor® glasses, *Microporous and Mesoporous Materials*, 184 (15), 2014, 28-36.

[Boher *et al.*, 2013] C. Boher, F. Frizon, S. Lorente, F. Bart, Influence of the pore network on hydrogen diffusion through blended cement pastes, *Cement and Concrete Composites*, Volume 37, 2013, Pages 30-36

[Boher, 2012] C. Boher, Étude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux Verres Vycor, géopolymères et pâtes de ciment CEM-V, Thèse de doctorat de l'INSA de Toulouse, 2012.

- [Borges *et al.*, 2010], P. H. R. Borges, J. O. Costa, N. B. Milestone, C. J. Lynsdale, R. E. Streatfield, Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS, *Cement and Concrete Research*, Volume 40, Issue 2, 2010, Pages 284-292
- [Bouikni *et al.*, 2009] A. Bouikni, R.N. Swamy, A. Bali, Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag, *Construction and Building Materials*, 23 (8), 2009, 2836-2845.
- [Bourbatache *et al.*, 2012] Bourbatache K., Millet O., Aït-Mokhtar A., Ionic transfer in charged porous media. Periodic homogenization and parametric study on 2D microstructures, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55 (21-22), 2012, 5979-5991.
- [Bur, 2012] N. Bur, Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable, Thèse de Doctorat de l'Université de Strasbourg, 2012.
- [Byfors, 1985] K. Byfors, Carbonation of concrete with silica fume and fly ash, *Nordic Concrete Research*, 4, 1985, 26-35.
- [Castellote *et al.*, 2009] M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, C. Alonso, Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations, *Materials and Structures*, 42, 2009, 515-525.
- [Chaussadent, 1997] T. Chaussadent, État des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé, Rapport technique, Thème de recherche OA9, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1997.
- [Chen *et al.*, 2006] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.M. Jennings, Decalcification shrinkage of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 36, 2006, 801-809.
- [Chen, 2007] W. Chen, « Hydration of slag cement - Theory, Modeling and Application », Thèse de Doctorat, Université de Twente, 2007.
- [Codina, 2007] M. Codina, Les bétons bas *pH*: Formulation, caractérisation et étude à long terme, Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2007.
- [Collier & Milestone, 2010] N. C. Collier, N. B. Milestone, The encapsulation of Mg(OH)₂ sludge in composite cement, *Cement and Concrete Research*, Volume 40, Issue 3, March 2010, Pages 452-459.
- [Crank, 1975] Crank J., The mathematics of diffusion, Ed. Clarendon Press, Oxford, 2nd Edition, 1975, 414p.
- [D'Aloia-Schwartzentruber & Torrenti, 2014] Le grand livre des bétons, sous la direction de L. D'Aloia-Schwartzentruber et J.-M. Torrenti, Editions Le Moniteur, 2014, 456 pages.

[Darquennes, 2009] A. Darquennes, Comportement au jeune âge de bétons formulés à base de ciment au laitier de haut fourneau en condition de déformations libre et restreinte, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2009.

[De Ceukelaire et Van Nieuwenburg, 1993] L. De Ceukelaire, D. Van Nieuwenburg, Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete, *Cement and Concrete Research*, 23 (2), 1993, 442-452.

[De La Biche, 2014] G. De La Biche, Etude de la carbonatation des bétons, Rapport de stage, DUT 2^{ème} année, Université de La Rochelle, 2014, 61 pages.

[Delmi *et al.*, 2005] M. M. Y. Delmi, K. Aït-Mokhtar, P. Dumargue, Experimental quantification of the products of carbonation of cement-based materials, 10th DBMC International conference on Durability of Building Materials and Components, Lyon, 17-20 April 2005.

[Delmi *et al.*, 2006] M. M. Y. Delmi, A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, Modelling the coupled evolution of hydration and porosity of cement-based materials, *Construction and Building Materials*, Volume 20, Issue 7, September 2006, Pages 504-514.

[Dheilly et Tudo, 1996] R. Dheilly, J. Tudo, Etude du système $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ pour un stockage optimal de la chaux, *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, 820, 1996, 161-164.

[Diamond, 2000] S. Diamond, Mercury porosimetry, an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Volume 30, Issue 10, 2000, Pages 1517-1525.

[Douglas *et al.*, 1990] E. Douglas, A. Eola, V.M. Malhotra, Characterization of ground granulated blast furnace slags and fly ashes and their hydration in Portland cement blends, *Cement, Concrete and Aggregates*, 12 (1), 1990, 38-46.

[Drouet, 2010] E. Drouet, Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires - prise en compte des transferts hydriques, Thèse de Doctorat de l'ENS Cachan, 2010.

[Duval, 1992] R. Duval, La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, dans La durabilité des bétons, Collection de l'ATHIL, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1992, 492 p.

[Fattuhi, 1986] N.I. Fattuhi, Carbonation of concrete as affected by mix constituents and initial water curing period, *Materials and Structures*, 19 (2), 1986, 131-136.

[Fattuhi, 1988] N.I. Fattuhi, Concrete carbonation as influenced by curing regime, *Cement and Concrete Research*, 18 (3), 1988, 426-430.

[Flower et Sanjayan, 2007] D.J.M. Flower, J.G. Sanjayan, Green House Gas Emissions due to Concrete Manufacture, *International Journal of Life Cycle Assessment*, 12 (5), 2007, 282-288.

[Fu *et al.*, 2002] X. Fu, Z. Wang, W. Tao, C. Yang, W. Hou, Y. Dong, X. Wu, Studies on blended cement with a large amount of fly ash, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 7, 2002 Pages 1153-1159.

[Fumiaki *et al.*, 2000] M. Fumiaki, A. Yoshimichi, S. Sumio, Carbonation degree of autoclaved aerated concrete, *Cement and Concrete Research*, 30 (11), 2000, 1741-1745.

[Grandubé, 2007] Arliguie G. & Hornain H., (sous la direction de), Grandubé: Grandeurs associées à la durabilité des bétons, Ed. Presses de l'ENPC, 2007, 437p.

[Groves *et al.*, 1990] G.W. Groves, D.I. Rodway, I.G. Richardson, The carbonation of hardened cement pastes, *Advances in Cement Research*, 3, 1990, 117-125.

[Gruyaert *et al.*, 2013] E. Gruyaert, P. Van den Heede, N. De Belie, Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient - Effect of carbonation on the pore structure, *Cement and Concrete Composites*, 35 (1), 2013, 39-48.

[Hadjisadok *et al.*, 2013] A. Hadjisadok, S. Kenai, L. Courard, F. Michel, J. Khatib, Durability of mortar and concretes containing slag with low hydraulic activity, *Cement and Concrete Composites*, Volume 34, Issue 5, May 2012, pp 671-677.

[Hamada, 1968] M. Hamada, Neutralisation (carbonation) of concrete and corrosion of reinforcing steel, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Cement association of Japan, Tokyo, 1968.

[Hamami *et al.*, 2012] A. A. Hamami, Ph. Turcry, A. Aït-Mokhtar, Influence of mix proportions on microstructure and gas permeability of cement pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, Volume 42, Issue 2, February 2012, Pages 490-498.

[Hamami, 2009] A. Amine. Hamami, « Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires », Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2009.

[Hilsdorf *et al.*, 1984] H.K. Hilsdorf, J. Kropp, M. Günter, Carbonation, pore structure and durability, RILEM Seminar on the Durability of concrete Structure under Normal Outdoor Exposure, Universität Hannover, 1984.

[Ho et Lewis, 1983] D.W.S. Ho, R.K. Lewis, Carbonation of concrete incorporating fly ash or a chemical admixture, 1st International Conference on The Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-Products in Concrete, Montebello, 1983.

[Houst *et al.*, 1983] Y.F. Houst, P.E. Roelfstra, F.H. Wittmann, A model to predict service life of concrete structures, International Colloquium on Materials Science and Restoration, Esslingen, 6-8 September 1983.

[Houst et Wittmann, 1986] Y.F. Houst et F.H. Wittmann, The diffusion of carbon dioxide and oxygen in aerated concrete, in (F.H. WITTMANN Ed.) Materials Science and Restoration, Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, 1986, 629-634.

[Houst et Wittmann, 1989] Y.F. Houst et F.H. Wittmann, Diffusion de gaz et durabilité du béton armé, IABSE Symposium, Durability of Structures, Lisbon, 1989, 139 – 144.

[Houst et Wittmann, 1994] Y.F. Houst et F.H. Wittmann, Influence of Porosity and Water Content on the Diffusivity of CO₂ and O₂ through Hydrated Cement Paste, Cement and concrete research 24, 1994, 1165-1176.

[Houst, 1993] Y.F. Houst, Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie, Thèse de Doctorat de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1993.

[Houst, 1996] Y.F. Houst, The role of moisture in the carbonation of cementitious materials, Int. J. Restoration Buildings Monuments 2, 1996, 49–66.

[Hunt et Tomes, 1962] C.M. Hunt, L.A. Tomes, Reaction of blended Portland Cement Paste with Carbon-Dioxide, Journal of research of the National Bureau of Standards, 66A (6), 1962, 473-481.

[Hyvert *et al.*, 2010] N. Hyvert, A. Sellier, F. Duprat, P. Rougeau, P. Francisco, Dependency of C–S–H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation, *Cement and Concrete Research*, Volume 40, Issue 11, 2010, Pages 1582-1589

[Hyvert, 2009] N. Hyvert, Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, 2009.

[Ishida et Maekawa, 2000] T. Ishida, K. Maekawa, Modelling of PH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory, JSCE, N°648/V-47, 16 p., Tokyo, Japan, Mai 2000.

[Jau et Tsay, 1998] W.C. Jau, D.S. Tsay, A study of the basic engineering properties of slag cement concrete and its resistance to seawater corrosion, Cement and Concrete Research, 28 (10), 1998, 1363-1371.

[Javelle et Ponteville, 1968] P. Javelle, P. Ponteville, Laitier de haut fourneau. Propriétés et emplois, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Base Élaboration et Recyclage des Métaux, M 1 850, 1968.

[Jeong *et al.*, 2013] J. Jeong, P. Sardini, H. Ramézani, M. Siitari-Kappi, H. Steeb, Modeling of the induced chemo-mechanical stress through porous cement mortar subjected to CO₂: Enhanced micro-dilatation theory and ¹⁴C-PMMA method Computational Materials Science, Volume 69, March 2013, pp 466-480.

[Ji *et al.*, 2010] Y.S. Ji, Y.S. Yuan, J.L. Shen, Y.Q. Ma, S.P. Lai, Comparison of concrete carbonation process under natural condition and high CO₂ concentration environments, J Wuhan Univ Technol, 25, 2010, 515-522.

[Jung *et al.*, 2010] S.H. Jung, M.K. Lee, S.L. Lee et B.H. Oh, Experimental investigation on diffusion coefficient of carbon dioxide for sustainable construction materials, 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Université Politecnica della Marche, Ancona, Italy, 2010.

[Kashino, 1984] N. Kashino, Investigation into limit of initial corrosion in existing reinforced concrete structures, 3rd Conference Durability Building Materials and Components, Espoo, 1984.

[Khan et Lynsdale, 2002] M.I. Khan, C.J. Lynsdale, Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete, Cement and Concrete Research, 32 (1), 2002, 123-131.

[Khunthongkeaw *et al.*, 2006] J. Khunthongkeaw, S. Tangtermsirikul, T. Leelawat, A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete, Construction and Building Materials, 20 (9), 2006, 744-753.

[Klink *et al.*, 1999] T. Klink, K. Gaber, E. Schlattner, M.J. Setzer, Characterization of the gas transport properties of porous materials by determining the radon diffusion coefficient, Materials and Structures, 32, 1999, 749-754.

[Kobayashi et Shuttoh, 1991] K. Kobayashi, K. Shuttoh, Oxygen diffusivity of various cementitious materials, Cement and Concrete Research, 21, 1991, 273-284.

[Kocaba, 2009] V. Kocaba, « Development and evaluation of methods to follow Microstructural development of cementitious systems including slags », Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.

[Kolani *et al.*, 2009] B. Kolani, L. Buffo-Lacarrière, A. Sellier, G. Escadeillas, L. Boutillon, L. Linger, Hydration of slag-blended cements, *Cement and concrete composites*, Volume 34, Issue 9, October 2012, Pages 1009-1018.

[Lee *et al.*, 2006] K.M. Lee, H.K. Lee, S.H. Lee, G.Y. Kim, Autogenous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace, *Cement and Concrete Research*, 36 (7), 2006, 1279-1285.

[Leemann *et al.*, 2015] A. Leemann, P. Nygaard, J. Kaufmann, R. Loser, Relation between carbonation resistance, mix design and exposure of mortar and concrete, *Cement and Concrete Composites*, Volume 62, 2015, Pages 33-43.

[Lin *et Fu*, 1987] X.X. Lin, Y. Fu, Influence of the type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes, 4th International Conference on Durability of Buildings Materials and Components, 1987.

[Litvan *et Mayer*, 1986] G.G. Litvan, A. Meyer, Carbonation of granulated blast furnace slag cement concrete during twenty years of field exposure, 2nd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, 1986.

[Loo *et al.*, 1994] Y.H. Loo, M.S. Chin, C.T. Tam, K.C.G. Ong, A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete, *Magazine of Concrete Research*, 46 (168), 1994, 191-200.

[Lux, 2005] J. Lux, « Comportement thermique macroscopique de milieux thermique macroscopique de milieux fibreux réels anisotropes : étude basée sur l'analyse d'images tridimensionnelles », Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 2005.

[Matsushita *et al.*, 2004] F. Matsushita, Y. Aono, S. Shibata, Microstructure changes in autoclaved aerated concrete during carbonation under working and accelerated conditions, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2, 2004, 121-129.

[Matthews, 1984] J.D. Matthews, Carbonation of ten-year old concretes with and without pulverized-fuel ash, 2nd International Conference on Ash Technology and Marketing, AshTech'84, London, 1984.

[Mauroux, 2011] T. Mauroux, « Impact du séchage sur les propriétés d'adhérence entre un mortier et un support: influence de l'adjuvantation par des éthers cellulose », Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2011.

[Mehta, 1981] P. K. Mehta, Studies on blended Portland cements containing Santorin earth, *Cement and Concrete Research*, Volume 11 Issue 4, 1981, Pages 507-518.

[Meinhard *et Lackner*, 2008] K. Meinhard, R. Lackner, Multi-phase hydration model for prediction of hydration-heat release of blended cements, *Cement and Concrete Research*, 38 (6), 2008, 794-802.

[Metalssi et Aït-Mokhtar, 2009] O. Omikrine-Metalssi, A. Aït-Mokhtar, A proposed methodology for a quantitative investigation of carbonation in polymer-modified mortars, *Experimental Techniques*, 33 (6), 2009, 59-65.

[Metalssi *et al.*, 2012] O. Omikrine-Metalssi, A. Aït-Mokhtar, Ph. Turcry, B. Ruot, Consequences of carbonation on microstructure and drying shrinkage of a mortar with cellulose ether, *Construction and Building Materials*. Volume 34, September 2012, Pages 218-225.

[Metalssi, 2006] O. Omikrine-Metalssi, « Étude des couplages hydratation - échanges hydriques - carbonatation dans les mortiers modifiés polymères », Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2006.

[Meyer, 1968] A. Meyer, Investigations on the carbonation of concrete, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968.

[Miragliotta *et al.*, 1999] R. Miragliotta, P. Rougeau, A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, A methodology for predicting the advance of carbonation in concrete: Influence of the microstructure of the skin layer on concrete carbonation kinetics, 16th BIBM International Congress, Venezia, 1999.

[Miragliotta, 2000] R. Miragliotta, Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués – Prise en compte des effets de paroi, Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, 2000.

[Morandeau *et al.*, 2015] A. Morandeau, M. Thiéry, P. Dangla, Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash, *Cement and Concrete Research*, Volume 67, 2015, Pages 226-236.

[Morandeau, 2013] A. Morandeau, Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite, Thèse de Doctorat. Université Paris-Est, 2013.

[Moukwa & Aïtcin, 1988] M. Moukwa, P.C. Aïtcin, The effect of drying on cement paste pore structures as determined by mercury porosimetry, *Cement and Concrete Research*, Volume 18, Issue 5, September 1988, Pages 745-752.

[Mounanga *et al.*, 2004] P. Mounanga, A. Khelidj, A. Loukili, V. Baroghel-Bouny, Predicting Ca(OH)_2 content and chemical shrinkage of hydrating cement paste using analytical approach, *Cement and Concrete Research*, Volume 34, Issue 2, February 2004, Pages 255-265.

[Mounanga, 2003] P. Mounanga, « Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge: hydratation, retrait, propriétés thermophysiques », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2003.

[Mouret *et al.*, 2001] M. Mouret, E. Ringot, A. Bascoul, Image analysis: a tool for the characterisation of hydration of cement in concrete – metrological aspects of magnification on

measurement, *Cement and Concrete Composites*, Volume 23, Issues 2-3, April-June 2001, Pages 201-206.

[Müller et Sickert, 1995] A. Müller, G. Sickert, Determination of the carbonation resistance of concrete on the basis of its capillarity and microstructure, *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, 61 (11), 1995, 70-88.

[Murat, 1982] M. Murat, Stabilité thermique des aluminates de calcium hydratés et phases apparentées. Caractérisation par les méthodes thermoanalytiques, *Aluminates Calcium*, Int. Semin., Turin, Italy (1982), pp. 59-84.

[Nagataki *et al.*, 1987] S. Nagataki, M.A. Mansur, H. Ohga, Influence of the type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes, 4th International Conference on Durability of Buildings Materials and Components, Singapour, 1987.

[NF EN 197-1, 2012] NF EN 197-1, Ciment – Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, avril 2012.

[NF P 18-459, 2010] Béton – Essai pour béton durci – Essai de porosité et de masse volumique, 2010.

[Ngala et Page, 1997] V.T. Ngala, C.L. Page, Effects of carbonation on pore structure and diffusionnal properties of hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 27 (7), 1997, 995-1007.

[Nischer, 1984] P. Nischer, Effect of environment and concrete quality on carbonation, *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, 50 (11), 1984, 752-757.

[Nishikawa *et al.*, 1992] T. Nishikawa, K. Suzuki, K. Itok, K. Sato, T. Tabete, Decomposition of synthesized Ettringite by carbonation, *Cement and Concrete Research*, 22 (1), 1992, 6-14.

[Odler, 1998] I. Odler, Hydrations, setting and hardening of Portland Cement, *LEA's Chemistry of Cement and Concrete*, Edité par Hewlett, P.C, 1998, pp.241-297.

[Ogino *et al.*, 1987] T. Ogino, T. Suzuki et K. Sawada, The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1987, 2757-2767.

[Ohga et Nagataki, 1989] H. Ohga, S. Nagataki, Prediction and evaluation of the depth of carbonation of concrete by accelerated tests, *Concrete library of JSCE*, 12, 1989, 93-106.

[Oksri-Nelfia *et al.*, 2015] L. Oksri-Nelfia, P-Y. Mahieux, O. Amiri, Ph. Turcry, J. Lux, Reuse of recycled crushed concrete fines as mineral addition in cementitious materials, *Materials and Structures*, 2015, pp 1-13.

[Ollivier et Vichot, 2008] J. Ollivier, A. Vichot, La durabilité des bétons – Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 2008, 870 p.

[Olson & Jennings, 2001], R. A. Olson, H. M. Jennings, Estimation of C-S-H content in a blended cement paste using water adsorption, *Cement and Concrete Research*, Volume 31, Issue 3, March 2001, Pages 351-356.

[Osborne, 1986] G.J. Osborne, Carbonation of blast-furnace slag cement concretes, *Durability of Building Materials*, 4 (1), 1986, 81-96.

[Osborne, 1989] G.J. Osborne, Carbonation and permeability of blast-furnace slag cement concretes from field structures, 3rd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans on Concrete, Trondheim, 1989.

[Osborne, 1999] G.J. Osborne, Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete, *Cement and Concrete Composites*, 21 (1), 1999, 11-21.

[Pacheco Torgal *et al.*, 2012] F. Pacheco Torgal, S. Miraldo, J.A. Labrincha, J. De Brito, An overview on concrete carbonation in the context of eco-efficient construction: evaluation, use of SCMs and/or RAC, *Construction and building materials*, 36, 2012, 141-150.

[Paillère *et al.*, 1986] A.M. Paillère, M. Raverdy, G. Grimaldi, Carbonation of concrete with low-calcium fly ash and granulated blast furnace slag: influence of air-entraining agents and freezing-and-thawing cycles, 2nd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, 1986.

[Papadakis *et al.*, 1991] Papadakis V.G., Vayenas C.G., Fardis M.N., Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, *ACI Materials Journal*, 88 (2), 1991, 186-196.

[Papadakis *et al.*, 1992] V.G. Papadakis, M.N. Fardis, C.G. Vayenas, Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation, *Materials and Structures*, 25 (5), 1992, 293-304.

[Papadakis, 2000] V. G. Papadakis, Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress, *Cement and Concrete Research*, Volume 30, Issue 2, February 2000, Pages 291-299.

[Parrott, 1987] L.J. Parrott, A review of carbonation in reinforced concrete, *British Cement Association*, 1987, 126 p.

[Parrott, 2002] L.J. Parrott, Cement, concrete and sustainability. A report on the progress of the UK cement and concrete industry towards sustainability, *British Cement Association*, 2002.

[Pihlajavaara, 1968] S.E. Pihlajavaara, Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste, *Materials and Structures*, 1 (6), 1968, 521-525.

[Poupard *et al.*, 2003] Poupard O., Aït-Mokhtar A., Dumargue P., Impedance spectroscopy in reinforced concrete: procedure for monitoring steel corrosion – Part II: Polarization effect, *Journal of Materials Science*, 38 (17), 2003, 3521-3526.

[Powers, 1962] T.C. Powers, A Hypothesis on Carbonation Shrinkage, *Journal of the PCA Research and Development Laboratories*, 4 (2), 1962, 40-50.

[Powers, 1958] T. C. Powers, Structure and physical properties of hardened Portland cement paste, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 1, Issue 41, 1958, Pages 1-6.

[Purbosari, 2012] T. F. Purbosari, Etude de la carbonatation accélérée : influence de la durée du préconditionnement et de la nature du liant, Rapport de stage, Master, Université de La Rochelle, 2012, 105 pages.

[Qin *et al.*, 2008] Qin M., Belarbi R., Aït-Mokhtar A., Nilsson L.O., Simultaneous heat and moisture transport in porous building materials: Evaluation of non-isothermal moisture transport properties, *Journal of Materials Science*, 43 (10), 2008, 3655-3663.

[Rafaï *et al.*, 1991] N. Rafaï, R. Letolle, P. Blanc, A. Person, P. Gegout, Isotopes geochemistry (^{13}C , ^{18}O) of carbonation processes in concrete, *Cement and Concrete Research*, 21 (2-3), 1991, 368-377.

[Rafaï, 2008] N. Rafaï, Les composants de la matrice cimentaire (Rappels et interactions), société de l'industrie minérale, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, n° 890, avril-mai 2008.

[Ramachandran *et al.*, 2002] V. S. Ramachandran, M. P. Ralph, J. J. Baudoin, A. H. Delgado, *Handbook of thermal analysis of construction materials*, Noyes Publications, 2002.

[Richardson *et al.*, 1993] I.G. Richardson, G.W. Groves, A.R. Brough, C.M. Dobson, The carbonation of the opc/silica fume of hardened cement pastes in air under conditions of fixed humidity, *Advances in Cement Research*, 5 (18), 1993, 81-86.

[Rivas-Mercury *et al.*, 2008] J. Rivas-Mercury, P. Pena, A. H. de Aza, X. Turrillas, Dehydration of $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{(4(3-y))}$ ($0 < y < 0.176$) studied by neutron thermodiffraction, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 28, Issue 9, 2008, Pages 1737-1748.

[Rosquoët *et al.*, 2003] F. Rosquoët, A. Alexis, A. Khelidh, A Phelipot, Experimental study of cement grout : Rheological behavior and sedimentation, *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Issue 5, May 2003, Pages 713-722.

[Roy *et al.*, 1999] S.K. Roy, K.B. Poh, D.O. Northwood, Durability of concrete – accelerated carbonation and weathering studies, *Building and Environment*, 34 (5), 1999, 597-606.

[Roy & Idorn, 1982] D. M. Roy, G. M. Idorn, Development of structure and properties of blast furnace slag cements, International conference on slag and blended cements, Hyatt, Birmingham, 1982

[Rozière *et al.*, 2009] E. Rozière, A. Loukili, F. Cussigh, A performance based approach for durability of concrete exposed to carbonation, *Construction and Building Materials*, Volume 23, Issue 1, January 2009, Pages 190-199

[Saeki *et al.*, 1983] N. Saeki, N. Takada, Y. Fujita, Influence of carbonation and sea water on corrosion of steel in concrete, *Japan Concrete Institute*, 6, 1983, 155-162.

[Saetta *et al.*, 1993]: A.V. Saetta, B. A. Schrefler, R. V. Vitaliani, The carbonation of concrete and the mechanism of moisture heat and carbon dioxide flow through porous materials, *Cement and concrete Research*, Volume 23, Issue 4, 1993, Pages 761-772.

[Saetta *et al.*, 1995] A.V. Saetta, B.A. Schrefler, R.V. Vitaliani, 2-D Model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials, *Cement and Concrete Research*, 25 (8), 1995, 1703-1712.

[Sanjuán et Del Olmo, 2001] M.A. Sanjuán, C. Del Olmo, Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating, *Building and Environment*, 36 (8), 2001, 949-953.

[Sercombe *et al.*, 2007] J. Sercombe, R. Vidal, C. Gallé, F. Adenot, Experimental study of gas diffusion in cement paste, *Cement and Concrete Research*, Volume 37 Issue 4, 2007, Pages 579-588.

[Sickert, 1997] G. Sickert, Extended modelling for the advance of carbonation in concrete, *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, 63 (12), 1997, 74-88.

[Sisomphon et Franke, 2007] K. Sisomphon, L. Franke, Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials, *Cement and Concrete Research*, 37 (12), 2007, 1647-1653.

[Skjolsvol, 1986] O. Skjolsvol, Carbonation depths of concrete with and without condensed silica fume, 2nd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, 1986.

[Slegers et Rouxhet, 1976] P.A. Slegers, P.G. Rouxhet, Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate, *Cement and Concrete Research*, 6, 1976, 381-388.

[Song *et al.*, 2006] H.W. Song, S.J. Kwon, K.J. Byun, C.K. Park, Predicting carbonation in early-aged cracked concrete, *Cement and Concrete Research*, 36 (5), 2006, 979-989.

- [Sulapha *et al.*, 2003] P. Sulapha, S.F. Wong, T.H. Wee, S. Swaddiwudhipong, Carbonation of Concrete Containing Mineral admixtures, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 15 (2), 2003, 134-143.
- [Swenson et Sereda, 1967] E.G. Swenson, P.J. Sereda, Some ageing characteristics of lime, *Journal of Applied Chemistry*, 17 (7), 1967, 198-202.
- [Taylor, 2007] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, London Thomas Telford Publishing, 1997.
- [Thermicar, 2005] Notice perméamètre, Thermicar, Université de Bordeaux, 2005.
- [Thiery *et al.*, 2004] M. Thiery, P. Dangla, G. Villain, G. Platret, E. Massieu, M. Druon, V. Baroghel-Bouny, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 252-253, 2004, 153-187.
- [Thiery *et al.*, 2007] Thiery M., Villain G., Dangla P., Platret G., Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics, *Cement and Concrete Research*, 37 (7), 2007, 1047-1058.
- [Thiery, 2005] M. Thiery, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires – Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Thèse de Doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées de Paris, 2005.
- [Thomas *et al.*, 1990] M.D.A. Thomas, G.J. Osborne, J.D. Matthews, J.B. Cripwell, A comparison of the properties of OPC, PFA and GGBS concretes in reinforced concrete tank walls of slender section, *Magazine of Concrete Research*, 44 (152), 1990, 127-134.
- [Thomas et Matthews, 1992] M.D.A. Thomas, J.D. Matthews, Carbonation of fly ash concrete, *Magazine of Concrete Research*, 44 (160), 1992, 217-228.
- [Trabelsi *et al.*, 2011] Trabelsi A., Belarbi R., Turcry Ph., Aït-Mokhtar A., Water vapor desorption variability of in-situ concrete and effects on drying simulations, *Magazine of Concrete Research*, 63 (5), 2011, 333-342,.
- [Trabelsi *et al.*, 2012] Trabelsi A., Hamami A., Belarbi R., Turcry Ph., Aït-Mokhtar A., Assessment of the variability of moisture transfer properties of HPC from multi-stages drying experiment, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 16 (3-4), 2012, 352-361.
- [Tsukayama *et al.*, 1980] R. Tsukayama, H. Abe, S. Nagataki, Long-terme experiments on the neutralization of concrete mixed with fly ash and the corrosion of reinforcement, 7^{ème} Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980.

[Turcry *et al.*, 2014] Ph. Turcry, L. Oksri-Nelfia, A. Younsi, A. Aït-Mokhtar, Analysis of an accelerated carbonation test with severe preconditioning, *Cement and Concrete Research*, 57, 2014, 70-78.

[Turcry *et al.*, 2012.b] Ph. Turcry, M. Choinska, P. Y. Mahieux, A. Aït-Mokhtar, Analyse d'une méthode de mesure de la perméabilité au gaz, colloque "Transfert 2012", Lille, France, 20-22 mars 2012.

[Tuutti, 1982] K. Tuutti, Corrosion of steel in concrete, CBI Research Report, n° 4.82, Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982.

[Valls et Vàsquez, 2001] S. Valls, E. Vàsquez, Accelerated carbonation of sewage sludge-cement-sand mortars and its environmental impact, *Cement and Concrete Research*, 31 (9), 2001, 1271-1276.

[Valsaraj, 1995] K.T. Valsaraj, Elements of environmental engineering. Thermodynamic sand kinetics, CRC Press, 1995, 649 p.

[Van Balen et Van Gemert, 1994] K. Van Balen, D. Van Gemert, Modelling lime mortar carbonation, *Materials and Structures*, 27 (7), 1994, 393-398.

[Vénuat et Alexandre, 1968] M. Vénuat, J. Alexandre, De la carbonatation du béton – Partie II, *Revue des matériaux de construction*, 639, 1968, 469-481.

[Vénuat, 1978] M. Vénuat, La commission technique 16-C, « Carbonatation », *Matériaux et Construction*, 11 (62), 1978, 142-146.

[Verbeck, 1958] G. Verbeck, Carbonation of hydrated Portland cement, ASTM Special Technical Publication, 205, 1958, 17-36.

[Vilani *et al.*, 2015] C. Villani, R. Loser, M. J. West, C. Di Bella, P. Lura, W. J. Weiss, An inter lab comparison of gas transport testing procedures: Oxygen permeability and oxygen diffusivity, *Cement and Concrete Composites*, Volume 32, Issue 1, January 2010, Pages 34-42.

[Villain *et al.*, 2006] G. Villain, M. Thiery, Gammadensimetry: A method to determine drying and carbonation profiles in concrete, *NDT & E International*, 39 (4), 2006, 328-337.

[Villain *et al.*, 2007] G. Villain, M. Thiery, G. Platret, Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry, *Cement and Concrete Research*. Volume 37, Issue 8, August 2007, Pages 1182-1192.

[Vu *et al.*, 2009] T.H. Vu, F. Frizon, S. Lorente, Architecture for gas transport through cementitious materials, *Journal of physics D: Applied physics*, 42 (10), 2009, 105501.

[Vu, 2009] T.H. Vu, Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés. Étude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires, Thèse de Doctorat de l'INSA de Toulouse, 2009.

[Wainwright et Rey, 2000] P.J. Wainwright, N. Rey, The influence of ground granulated blast furnace slag additions and time delay on the bleeding of concrete, *Cement and Concrete Research*, 22 (4), 2000, 253-257.

[Wicke et Kallenbach, 1941] E. Wicke, R. Kallenbach, Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxydin aktiven Kohlen, *Kolloid-Z*, 97, 1941, 135-151.

[Wierig, 1984] H. Wierig, Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure, RILEM Seminar, Hannover, 1984.

[Winslow & Liu, 1990] D.N. Winslow, D. Liu, The pore structure of paste in concrete, *Cement and Concrete Research*. Volume 20, Issue 2, March 1990, Pages 227-235.

[Xi *et al.*, 1997] Y. Xi, D. D. Siemer, B. E. Sheetz, Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume, *Cement and concrete research*, Volume 27 Issue 1, 1997, Pages 75-82.

[XP P 18-458, 2008] XP P 18-458, Essai pour béton durci - Essai de carbonatation accélérée - Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté, Novembre 2008.

[Yoon *et al.*, 2007] I.S. Yoon, O. Çopuroğlu, K.B. Park, Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete, *Atmospheric Environment*, 41, 2007, 7274-7285.

[Younsi *et al.*, 2011] A. Younsi, P. Turcry, E. Rozière, A. Aït-Mokhtar, A. Loukili, Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content, *Cement and Concrete Composites*, 33 (10), 2011, 993-1000.

[Younsi *et al.*, 2013] A. Younsi, Ph. Turcry, A. Aït-Mokhtar, S. Staquet, Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying, *Cement and Concrete Research*, 43, 2013, 25-33.

[Younsi, 2011] A. Younsi, Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales, Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, 2011.

[Zhang & Glasser, 2000] L. Zhang, F.P. Glasser, Critical examination of drying damage to cement pastes, *Advances in Cement Research*, Volume 12, Issue 2, April 2000, Pages 79-88.

[Zhou & Glasser, 2001] Q. Zhou, F. P. Glasser, Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120°C, *Cement and Concrete Research*, Volume 31, Issue 9, September 2001, Pages 1333-1339.

Annexes

A. Fiches techniques des constituants des pâtes de liants étudiées



CEM I 52,5 N CE CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-318

NF EN 196-10

Fiche produit technique



N°de certificat CE :
0333-CPD-4602

• Constituants et composition du ciment

Principaux (%)		Secondaires (%)	Sulfate de calcium (%)	Additifs sur sec (%)	
Clinker	98		Gypse ou sulfogypse	4.5	Agent de mouture ADM3 0.04
C3S 63.49	C4AF 9.8	Filler (F) 2	ou anhydrite 4.1		Agent réducteur de Cr VI Sulfate d'Etain 0.016
C3A 8.09	C2S 12.6				

• Caractéristiques physiques et mécaniques

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance à la compression 1 jour (MPa)	25.1				
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	35.1	18		18	
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	59.0	50		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	469				
Début de prise (min)	129	40		60	
Stabilité (mm)	0.5		10		10
Masse volumique (g/cm3)	3.15				
Surface spécifique Blaine (cm²/g)	3649.9				
Q12h (J/g)	272				
Q41h (J/g)	365				
L*	58.6				

• Caractéristiques chimiques (%)

MAXI : Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1, NF P 15-318)

Valeur usine moyenne	MAXI	Valeur usine moyenne	MAXI	Valeur usine moyenne	MAXI
SiO2 20.12		S- 0.01	0.20	Insolubles 0.16	5.00
Al2O3 5.03		Cl- 0.01	0.10	CO2 0.41	
Fe2O3 3.12		Perte au feu 0.93	5.00	CaO libre 1.46	
CaO 64.53		TiO2 0.23		Valeur usine moyenne	Coef var
MgO 0.98		MnO ND			
K2O 0.98		P2O5 0.31			
Na2O 0.16		Non dosé 0.25		Na2OEq 0.8	
SO3 3.34	4.00				
Total : 100					

Ces valeurs, extraites de notre autocontrôle, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

■ : Caractéristique modifiée / fiche précédente ND : non dosé

Révision du 28/03/2012

St Pierre la Cour : livraison en vrac



FICHE TECHNIQUE DU LAITIER MOULU ORCEM

I Définition

Le laitier moulu Orcem répond aux normes suivantes :

BS 6699 1992, "ground granulated blastfurnace slag for use with Portland cement"

ATG Guide d'agrément Technique Laitier de haut Fourneau Moulu LMA (Belgique)

BRL 9325 gemalen Gegraneerde Hoogovenslak voor het gebruik als bindmiddel met Portlandcement in beton(Pays Bas)

NBN EN 15167-1, 2007 Laitier granulé de haut fourneau broyé pour bétons, mortiers et coulis. Définition, spécifications et critères de conformité

II Fabrication

Le Laitier moulu Orcem est séché et broyé à l'usine de Moerdijk (Pays Bas). Il est livré en vrac par camions.

III Composition chimique

La composition chimique centésimale moyenne du laitier Orcem de novembre 2007 est donnée dans le tableau ci-dessous

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl ⁻	S ⁻
33.3	12.5	0.4	41.5	7.0	0.5	0.9	0.5	0.3	0.2	0.06	1.0

IV Résistances mécaniques

Le laitier Orcem mélangé à deux ciments de référence CEM I 52.5 R et CEM I 42.5 R donne les résistances suivantes (essais en mortier 1/3 avec E/C = 0.5, selon la norme EN 196-1) :

CEM I	CEM I seul		30 % LMA		50 % LMA		70 % LMA	
	R 2 j	R 28 j	R 2 j	R 28 j	R 2 j	R 28 j	R 7 j	R 28 j
42.5 R	34	58	23	56	15	56	27	51
52.5 R	40	65	30	72	21	64	33	55

V Autres caractéristiques

Surface Blaine : 4500 cm²/g

Masse volumique : 2.89 g/cm³

Refus à 32 μ : 3 à 5%

Temps de début de prise 180 min (50% CEM I 52.5 R) et 200 min (50% CEM I 42.5 R)

B. Procédure de traitement des images MEB [Oksri-Nelfia et al., 2015 ; Lux, 2005 ; Delmi, 2004]

Cette annexe présente la procédure de traitement utilisée pour la détermination du degré d'hydratation sur les images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB). Le code de traitement utilisé a été développé par Jérôme Lux, chercheur au LaSIE.

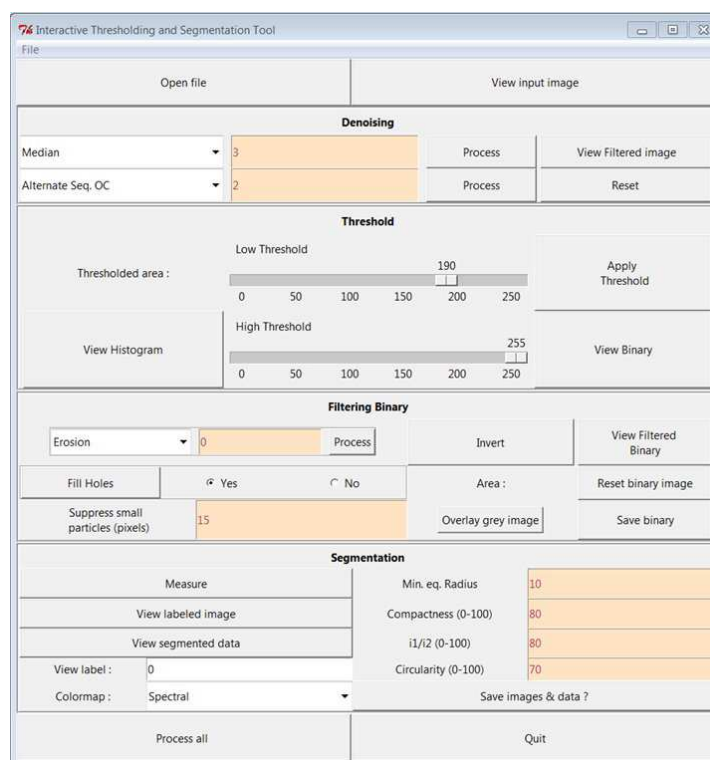


FIG. B.1 – Interface du programme de traitement d'image

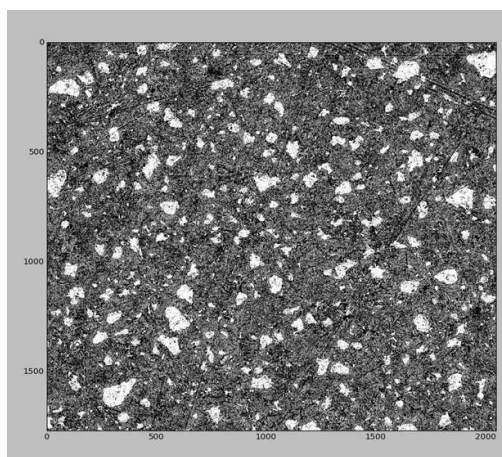


FIG. B.2 – Image initiale (2000 x 2000 pixels)

Etape 1 : Prétraitement

L'objectif de cette étape est de débruiter l'image c'est-à-dire éliminer les pixels de niveau de gris « aberrant ». Ce prétraitement est effectué avec l'outil filtre médian.

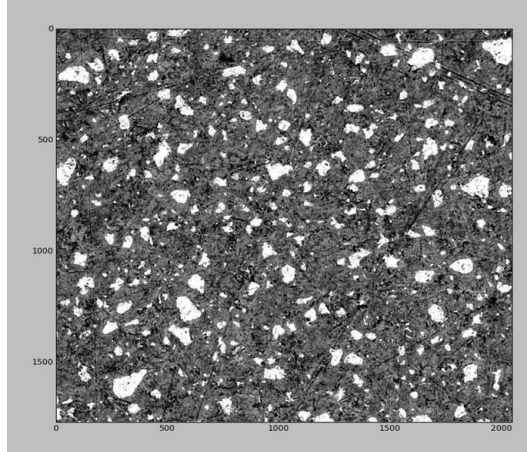


FIG. B.3 – Image débruitée par le filtre médian

Etape 2 : Seuillage de l'image

Cette étape a pour but de sélectionner sur l'histogramme la plage de niveau de gris représentant les grains anhydres allant d'une teinte gris clair au blanc (dans notre exemple de 190-255).

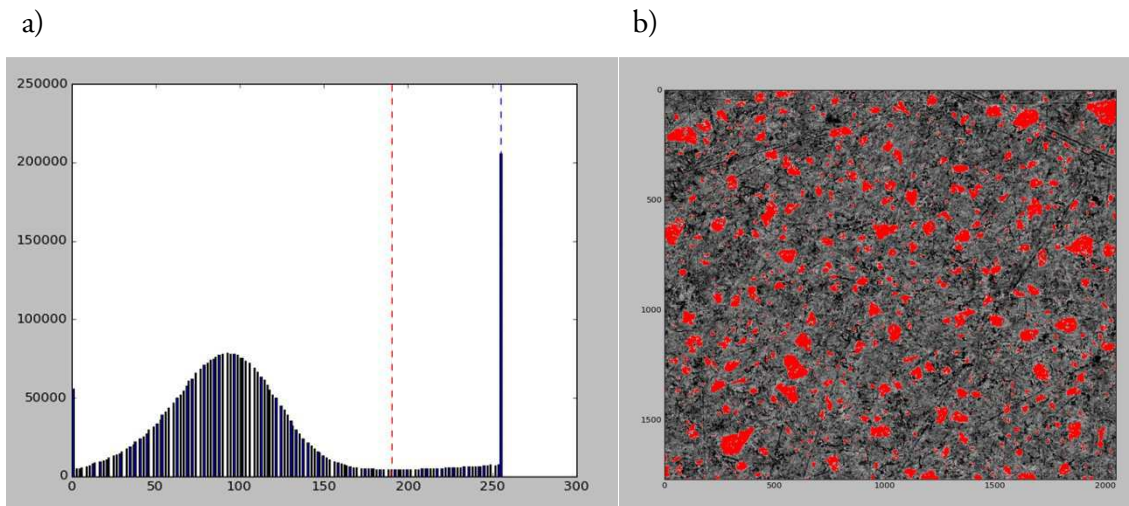


FIG. B.4 – a) Histogramme de l'image après le prétraitement en niveau de gris codés de 0 (noir) à 255 (blanc) (les traits en pointillés indique la plage sélectionnée : [190 – 255]) ; b) Image avec en rouge les pixels d'un niveau de gris clair (190) à blanc (255) supposés correspondre aux anhydres

Etape 3 : Création d'une image binaire

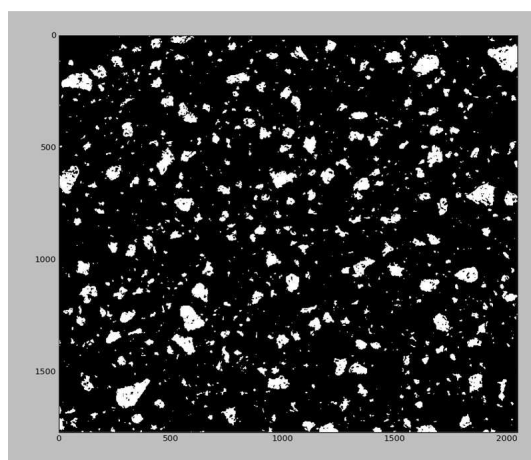


FIG. B.4 – *Image binaire*

Etape 4 : Traitement de l'image binaire

Le principal traitement utilisé est le « rebouchage » des surfaces blanches par élimination des pixels noirs.

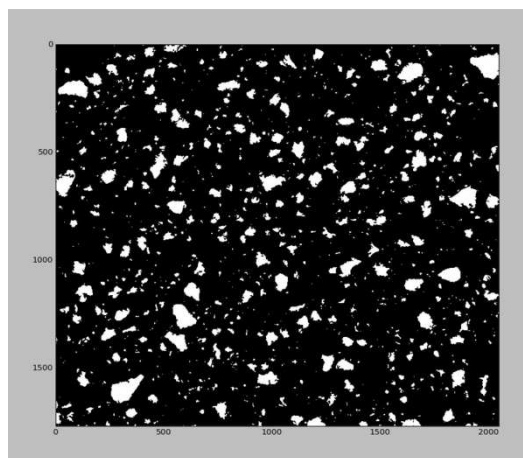


FIG. B.4 – *Image binaire après « rebouchage » des anhydres*

Etape 5 : Comptage des pixels

C. Résolution numérique de l'équation de la seconde loi de Fick

Cette annexe présente la méthode adoptée pour la résolution de la seconde loi de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (C.1)$$

avec : C la concentration volumique ; D le coefficient de diffusion du matériau.

Les approximations de la dérivée première par rapport au temps et de la dérivée seconde par rapport à l'espace sont effectuées par le schéma Euler implicite en différences finies.

$$\frac{\partial C}{\partial t} \simeq \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} \quad (C.2)$$

avec : C_i^{n+1} et C_i^n respectivement les concentrations volumiques en un nœud du maillage i aux instants $n+1$ et n ; Δt le pas de temps.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \simeq \frac{C_{i+1}^{n+1} - 2C_i^{n+1} + C_{i-1}^{n+1}}{\Delta x^2} \quad (C.3)$$

avec : C_{i+1}^{n+1} , C_i^{n+1} et C_{i-1}^{n+1} respectivement les concentrations volumiques à l'instant $n+1$ aux nœuds de maillages $i-1$, i , $i+1$; Δx l'intervalle séparant deux nœuds de maillage successifs.

En remplaçant les approximations des différentes dérivées dans l'équation (C.1) nous obtenons :

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} = -D \frac{C_{i+1}^{n+1} - 2C_i^{n+1} + C_{i-1}^{n+1}}{\Delta x^2} \quad (C.4)$$

L'équation (C.5) nous permet d'exprimer la valeur de la concentration en un nœud de maillage i à un instant n en fonction de D , Δt , Δx et des concentrations volumiques à l'instant $n+1$ aux nœuds $i-1$, i et $i+1$.

$$C_i^n = D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} C_{i+1}^{n+1} - \left(2D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} - 1 \right) C_i^{n+1} + D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} C_{i-1}^{n+1} \quad (C.5)$$

En appliquant l'équation (C.5) aux différents nœuds du maillage nous obtenons le système suivant :

$$\begin{pmatrix} C_1^n \\ C_2^n \\ C_3^n \\ \vdots \\ C_{e-1}^n \\ C_e^n \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & -2\lambda+1 & \lambda & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & -2\lambda+1 & \lambda & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \lambda & -2\lambda+1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_K \begin{pmatrix} C_1^{n+1} \\ C_2^{n+1} \\ C_3^{n+1} \\ \vdots \\ C_{e-1}^{n+1} \\ C_e^{n+1} \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

avec :

$$\lambda = D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \quad (\text{C.7})$$

L'inversion de la matrice K nous permet pour les différents nœuds du maillage de déterminer les concentrations volumiques à l'instant $n+1$ en fonction des concentrations volumiques à l'instant n .

$$\begin{pmatrix} C_1^{n+1} \\ C_2^{n+1} \\ C_3^{n+1} \\ \vdots \\ C_{e-1}^{n+1} \\ C_e^{n+1} \end{pmatrix} = K^{-1} \begin{pmatrix} C_1^n \\ C_2^n \\ C_3^n \\ \vdots \\ C_{e-1}^n \\ C_e^n \end{pmatrix} \quad (\text{C.8})$$

Le système de l'équation (C.9) est ensuite résolu sous Scilab pour chaque pas de temps Δt .

D. Obtention de la concentration en aval C_{down}

Cette annexe présente la détermination la variation de la concentration en aval C_{down}

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -S D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{D.1})$$

avec : n le nombre de mole dans le compartiment aval ; S la section de l'échantillon ; D le coefficient de diffusion du matériau ; c la concentration molaire.

$$V_{\text{aval}} \frac{\partial c}{\partial t} = -S D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{D.2})$$

avec : V_{aval} le volume du compartiment aval

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{S}{V_{\text{aval}}} D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{D.3})$$

En multipliant les deux membres de l'égalité par l'inverse du volume molaire nous obtenons :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{S}{V_{\text{aval}}} D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{D.4})$$

avec : C la fraction volumique de gaz

La résolution en différences finies nous donne :

$$\frac{C_e^{n+1} - C_e^n}{\Delta t} = -\frac{S}{V_{\text{aval}}} D \frac{C_{e-1}^{n+1} - C_e^{n+1}}{\Delta x} \quad (\text{D.5})$$

avec : e le dernier de discrétisation spatial de l'échantillon ; n et $n+1$ des nœuds temporels ; Δt le pas de temps ; Δx l'intervalle spatial.

Résumé

Etude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker

Une solution pour réduire l'impact environnemental du béton est de substituer une partie du ciment par des additions minérales, comme le laitier de hauts fourneaux. Néanmoins, cette substitution ne doit pas réduire les performances du matériau vis-à-vis de la carbonatation, l'un des principaux phénomènes de vieillissement des structures en béton armé. La carbonatation est une réaction chimique entre la matrice cimentaire et le dioxyde de carbone présent dans l'air. Cette réaction, en plus de former du carbonate de calcium, diminue le pH de la solution interstitielle rendant ainsi les armatures vulnérables à la corrosion.

Les essais accélérés de carbonatation montrent, en laboratoire, une grande disparité de comportements entre matériaux cimentaires très faiblement poreux à hautes performances mécaniques et matériaux plus poreux en usage dans les ouvrages courants.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre le phénomène de carbonatation des matériaux cimentaires, notamment ceux contenant du laitier de hauts-fourneaux. Nous avons procédé en découplant les phénomènes impliqués dans la carbonatation que sont la diffusion gazeuse, les réactions chimiques et les transferts hydriques (séchage).

La première partie de ces travaux de thèse a nécessité le développement et la validation d'un dispositif de mesure expérimental du coefficient de diffusion du CO₂. Ce dernier a permis une étude paramétrique sur pâtes mettant en évidence l'influence de la composition et de la carbonatation sur la diffusion.

La seconde partie a porté sur l'étude des cinétiques de carbonatation de pâtes en fonction du degré de saturation, après une mise à l'équilibre hydrique sur une longue période. Ces cinétiques ont été étudiées, sur échantillons de faibles dimensions, au moyen d'un suivi des évolutions pondérales et d'analyses thermogravimétriques, pour l'identification des hydrates résiduels et des carbonates formés. Nous avons ainsi mis en évidence des différences de comportement des hydrates et des liants vis-à-vis de la carbonatation impliquant la microstructure du matériau.

Mots clés : Matériaux cimentaires, Carbonatation, diffusion gazeuse, laitier de haut fourneau.

Abstract

Experimental study of CO₂ diffusion and carbonation kinetics of cementitious materials with low clinker content

One solution for reducing the environmental impact of concrete is to substitute a part of cement by mineral additions, such as granulated blast furnace slag. However, this substitution should not reduce the performances of concrete with respect to carbonation, one of the main ageing phenomena of reinforced concrete structures. Carbonation is a chemical reaction between the cement matrix and the carbon dioxide from the atmosphere. In addition to the formation of calcium carbonate, this reaction results in a pH reduction of the pore solution and a risk of corrosion.

Laboratory accelerated tests show a wide disparity between the carbonation resistance of high mechanical performances concretes with low porosity and the resistance of more porous and more usual ones.

The objective of this thesis is to better understand the phenomenon of carbonation of cementitious materials, including those containing blast furnace slags. This work was carried out by decoupling the phenomena involved in carbonation that are gaseous diffusion, chemical reactions and water transfers.

First, an experimental device for measuring the CO₂ diffusion coefficient was developed. After validation, the latter was used in a parametric study carried out on cement pastes showing the influence of composition and carbonation on the diffusion coefficient.

The second part of the thesis work focused on studying the kinetics of carbonation of pastes with respect to the degree of water saturation. Prior to carbonation, the studied pastes were conserved during a long period at various RH to achieve hydric equilibrium. The carbonation kinetics of small size samples of pastes was studied by means of monitoring of weight changes and thermogravimetric analyzes for identification of residual hydrates and formed carbonates. We have thus shown differences in behavior of hydrates and binders during carbonation involving the material microstructure.

Keywords : Cementitious materials, carbonation, gas diffusion, blast furnace slag.